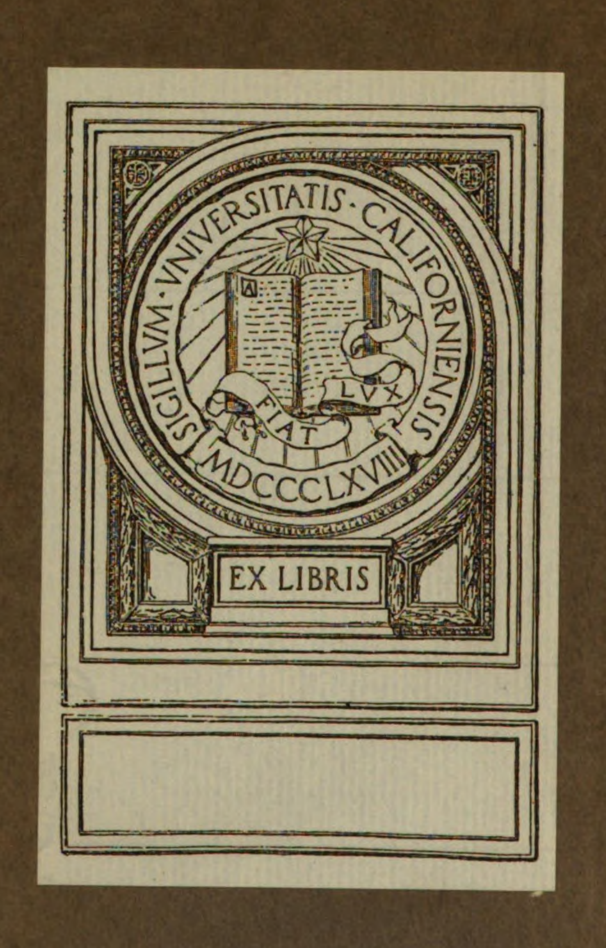
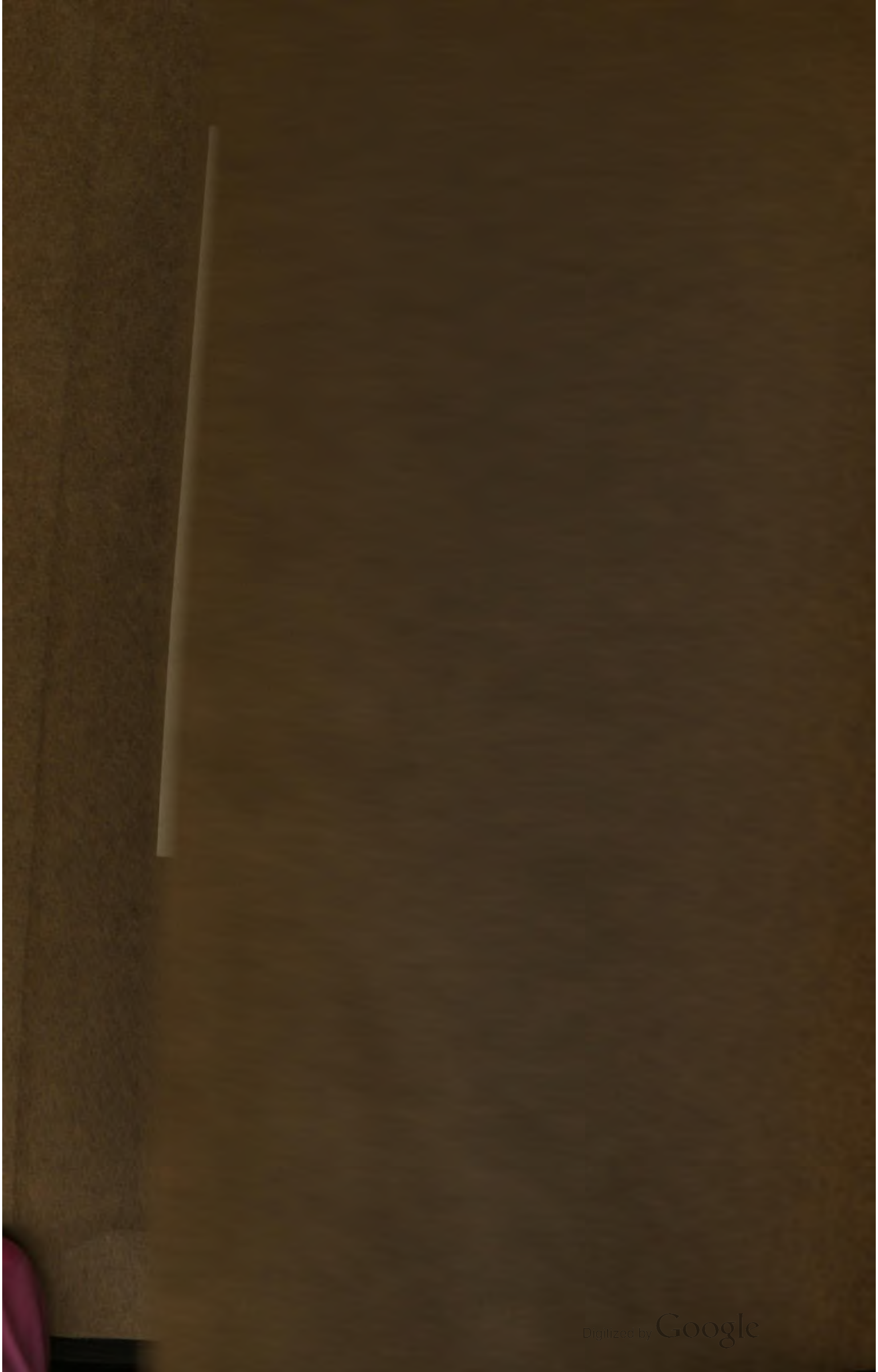
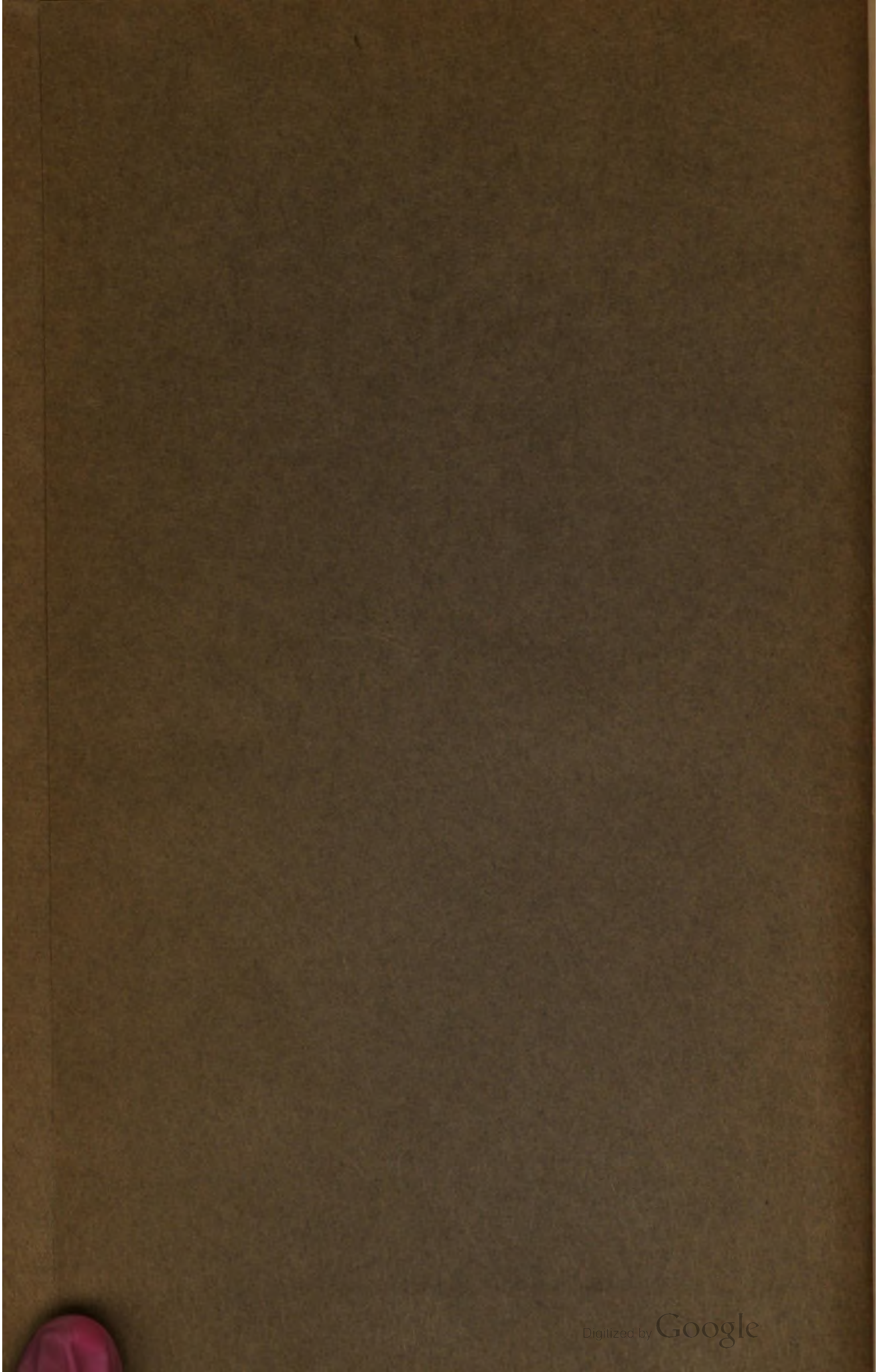

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
FIAT LVX
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

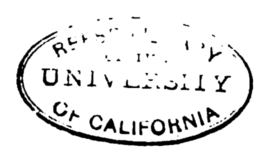
CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

BAND 162.



LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

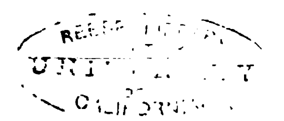
CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

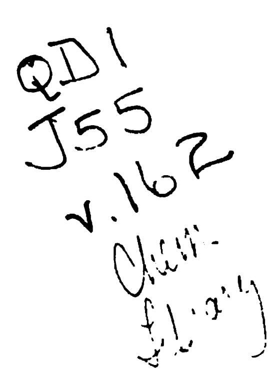


BAND 54.

LEIPZIG, 1896.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

(ARTHUR MEINER.)



Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des vierundfunfzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes und zweites Heft.

(12. August 1896.)

Drittes und viertes Heft.

(19. September 1896.)

Fünftes und sechstes Heft.

(16. October 1896.)

Siebentes, achtes und neuntes Heft.

(26. November 1896.)

Zehntes und elftes Heft.

(21. December 1896.)

Zwölftes Heft.
(16. Januar 1897.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXVIII. Zur Kenntniss der o-Oxychinolin-Alkylate;

von

A. Claus und E. Mohl.[1])

Während das Jodmethylat des o-Oxychinolins beim Behandeln mit den Alkalien das früher beschriebene intermediäre Produkt, das sich von 2 Mol. Jodmethylat durch Austritt von 1 Mol. Jodwasserstoff ableitet, bildet und erst durch Kochen mit einem Ueberschuss von ganz concentrirter Lauge vollständig verseift, d. h. in das einfache Methyloxydhydrat übergeführt wird, lässt das durch Umsetzung mit Silbersulfat aus dem Jodmethylat dargestellte Sulfatmethylat des o-Oxychinolins unter der Einwirkung auch ganz verdünnter Aetzbarytlösung niemals das entsprechende intermediäre (halbe) Zersetzungsprodukt entstehen, sondern liefert auch mit ganz wenig Baryt stets und sofort die entsprechende Menge der vollständig verseiften quaternären Base.[2]) — Dass umgekehrt aus dem Jodmethylat durch Aetzbaryt immer nur das intermediäre Produkt und unter keiner Bedingung das Produkt der vollkommenen Verseifung erhalten wird, war schon damals in derselben Abhandlung von Claus und Howitz constatirt, — die weitere Frage dagegen, wie dem gegenüber die Alkalien

---

[1]) Emil Mohl, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1894.

[2]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 45, 259.

auf das Sulfatmethylat des o-Oxychinolins, resp. auf die Methylate mit anderen Säuren einwirken, musste damals noch offen gelassen werden. — Wir haben vor einigen Jahren das Studium dieses Gegenstandes aufgenommen und, wie schon bei einer früheren Gelegenheit vorläufig erwähnt, zugleich auf einige andere Alkylate des o-Oxychinolins — Aethylate und Benzylate — ausgedehnt.

---

o-Oxychinolin-sulfatmethylat: + 3 H

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man am besten in die heisse, wässrige, alkoholische Lösung des Jodmethylates unter fortwährendem Zerreiben in einer Reibschale die berechnete Menge Silbersulfat ein. Da auf diese Weise die vollständige Umsetzung nicht erreicht wird, so spült man das Gemisch mit mehr Wasser in einen Kolben und erhitzt nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers noch etwa 4 Stunden lang zum Kochen. — Aus dem Filtrat krystallisirt nach genügender Concentration das Sulfatmethylat in grossen, goldgelben, glasglänzenden Prismen und Säulen aus, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich sind und bei 226° schmelzen.

	Berechnet für $(C_9H_7ON . CH_3)_2 . SO_4 + 3H_2O$:	Gefunden:
H_2O	11,5	11,7 %.
	Berechnet für $(C_9H_7ON . CH_3)_2 . SO_4$:	Gefunden:
S	7,6	7,5 %.

Wendet man zur Verseifung dieser Verbindung auf die oben geschriebene Molekularformel genau 1 Mol. Kalihydrat an, so sollte, wenn die Entstehung eines, der intermediären Jodverbindung entsprechenden, Schwefelsäure-Derivates erfolgte, die Flüssigkeit ihre neutrale Reaction nach Zugabe des einen

Mol. Kalis nicht eingebüsst haben und nur ein einziges Produkt, nämlich das schwefelsaure Doppelsalz von folgender ziemlich complicirter Zusammensetzung enthalten:

Führt man in dem angegebenen Sinn die Reaction aus, so nimmt die Lösung schon mit Zugabe der ersten und kleinen Portionen Kali eine tiefrothe Färbung an und zeigt, mit der Zugabe des Alkalis immer intensiver werdende, alkalische Reaction. Lässt diese Erscheinung schon mit ziemlicher Sicherheit darauf schliessen, dass die Umsetzung anders als unter Bildung des oben formulirten intermediären neutralen Produktes verläuft, so gelingt es leicht, direct nachzuweisen, dass von der zur Reaction gebrachten Kalimenge nur die Hälfte des Sulfatmethylates angegriffen ist, dass also sogleich und auf einmal in erster Einwirkung sich 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. des Sulfatmethylates werfen, und dass so unter Bildung von neutralem Kaliumsulfat die Hälfte des Sulfatmethylates unverändert bleibt. — Denn dampft man nach beendigter Reaction die Flüssigkeit ein, so lässt der krystallinische Rückstand leicht erkennen, dass wirklich drei verschiedene Verbindungen vorhanden sind, und ebenso leicht können dieselben alle drei in Substanz isolirt werden. Indem nämlich zunächst durch wiederholtes Ausschütteln des getrockneten Rückstandes mit warmem Chloroform das entstandene Oxychinolinmethyloxydhydrat vollständig zu einer violetten Lösung[1]) aufgenommen wird, bleibt eine hellgelbe, krystallinische, nicht mehr alkalisch reagirende Masse zurück, welche an absoluten Alkohol nurmehr unter Bildung einer hellgelben Lösung allein das unveränderte Sulfat-

[1]) Aus dieser violetten Chloroformlösung hinterbleiben beim Eindunsten die früher beschriebenen dunkelrothen Krystalle des quaternären Methylammoniumhydroxyds vom Schmelzp. 115°. (Dies. Journ. [2] 45, 257.)

methylat abgiebt, während das gebildete Kaliumsulfat als farbloses Salz zurückbleibt.

o-Oxychinolin-bichromatmethylat:

$$\left(\overset{2.}{H}O.C_9H_6N\langle{}^{CH_3}_{O-}\right)_2.Cr_2O_5 + 2H_2O.$$

Diese Verbindung fällt bei der doppelten Umsetzung der Lösung des Jodmethylates, oder eines anderen gelösten Methylates, mit Kaliumbichromat in Form dunkelgelber, kleiner, glänzender Nadeln, welche in Wasser und in Alkohol wenig löslich, durch Umkrystallisiren nicht zu reinigen sind, da sie sich beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln bald unter Bildung brauner, harziger Produkte zersetzen. — Die lufttrockne Substanz lässt beim Erhitzen in der Capillare einen eigentlichen Schmelzpunkt nicht erkennen, gegen 80° beginnt sie bereits sich dunkel zu färben und bläht sich allmählich bei weiterem Erhitzen zu einer voluminösen, blasigen, schwarzbraunen Masse auf.

Die Krystalle enthalten 2 Mol. Wasser, das durch Verlust im luftleeren Exsiccator über Schwefelsäure bestimmt wurde.

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2.Cr_2O_7+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	6,3	6,54 %.

Die wasserfreie Verbindung ergab bei der Chrombestimmung:

	Berechnet:	Gefunden:
Cr	19,6	19,40 %.

Auch dieses Bichromatmethylat liefert bei der Zersetzung mit 1 Mol. Kalihydrat kein intermediäres Umsetzungsprodukt, sondern schon die ersten kleinen Mengen Alkali, welche dem mit Wasser angerührten Präparat zugemischt werden, lassen unverkennbar, unter Bildung von Kaliumbichromat, das dunkelrothe, stark alkalisch reagirende, quaternäre Ammoniumhydroxyd entstehen, so dass nach Zusatz von 1 Mol. Kalihydrat augenscheinlich die Hälfte des zur Reaction gegebenen Bichromatalkylates unangegriffen geblieben ist.

o-Oxychinolin-oxalatmethylat:

$$\left(\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ O- \end{matrix}\right.\right)_2 . C_2O_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung, die in Wasser sehr löslich ist, haben wir es am bequemsten gefunden, die wässrige Lösung der quaternären Methylhydroxydbase mit Oxalsäure zu neutralisiren, die neutrale Lösung auf dem Wasserbade einzudampfen, den Rückstand in absolutem Alkohol aufzunehmen und diese Lösung durch Ueberschichten mit absolutem Aether zum Krystallisiren zu bringen. Man erhält die Verbindung so leicht rein in Gestalt dunkelgelber, feiner, glänzender Kryställchen, die den Schmelzp. 151° aufweisen. In Wasser sind dieselben sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol lösen sie sich schwer und werden aus diesen Lösungen in grösseren Krystallen erhalten.

Das bei 120° getrocknete Präparat ergab bei der gewichtsanalytischen Bestimmung der Oxalsäure als Kalksalz:

	Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_2 . C_2O_4$:	Gefunden:
C_2O_4	21,5	21,57 %.

Mit diesem Oxalatmethylat wurde die Verseifung in quantitativen Ausführungen mit nur einem Aequivalent Base sowohl für Kalihydrat, wie für Barythydrat vorgenommen. In beiden Fällen entsteht ein intermediäres, durch halbe Verseifung des Oxalatmoleküls gebildetes Produkt nicht, vielmehr findet unverkennbar schon nach Zusatz der geringsten Mengen dieser Metalloxyde von vornherein die vollständige Umsetzung einer entsprechenden Menge Oxalatmethylat unter Bildung der dunkelrothen Methylammoniumbase mit ihrer alkalischen Reaction statt, so dass man 2 Mol. Kalihydrat oder ein ganzes Molekül Baryt in Reaction bringen muss, um in der Reactionsmasse von 1 Mol. Oxalat nicht noch unangegriffene Substanz zu finden.

In vollster Uebereinstimmung mit dem Sulfatmethylat des o-Oxychinolins repräsentirt somit auch das Oxalatmethylat in dem Verhalten gegen Kali, ebenso wie gegen Baryt den directen Gegensatz zu dem Jodmethylat, und von dem Gedanken, dass etwa für das Verhalten des Sulfats die Natur der Schwefel-

säure als besonders mächtiger Säure eine Rolle spielen möchte, kann danach wohl nicht mehr die Rede sein. Aber auch die sodann nahe liegende Vermuthung, dass es sich bei dieser Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit um einen Gegensatz zwischen zweibasischen Säuren einerseits und einbasischen Säuren andererseits handeln könnte, trifft nach unseren weiteren Erfahrungen nicht das Richtige, sondern es liegt hier einfach ein Unterschied in den Functionen der Halogenwasserstoffsäuren im Gegensatz zu den sogen. Sauerstoffsäuren vor. Denn während analog dem Jodmethylat des o-Oxychinolins, wie schon früher[1]) kurz hervorgehoben auch das Bromäthylat und das Chlorbenzylat mit den Alkalien unter bestimmten Umständen, mit Aetzbaryt ausnahmslos das intermediäre halbverseifte Produkt aus 2 Mol. Alkylat entstehen lassen, bilden auch die Nitratalkylate, ebenso wie die Acetalkylate des o-Oxychinolins derartige Zwischenprodukte nicht und schliessen sich in ihrem Verhalten gegen die Alkalien wie gegen Aetzbaryt etc. durchaus den Alkylaten der zweibasischen Sauerstoffsäuren an.

In der letzteren Hinsicht werden noch für andere Säuren etc. diese Untersuchungen über ihre o-Oxychinolinalkylate fortgesetzt, während zugleich andererseits die Frage verfolgt wird, ob, resp. inwieweit etwa das gleichzeitige Vorhandensein anderer Substitutionsgruppen am Kern des o-Oxychinolins auf die Reactivität der Alkylate namentlich beim Verseifen von Einfluss sein möchte.

Zunächst sei hier in Betreff der früher[1]) kurz erwähnten Aethylate und Benzylate des o-Oxychinolins die Angabe der analytischen Resultate nachgetragen.

o-Oxychinolin-bromäthylat:

$$\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\langle^{C_2H_5}_{Br} + 1^1/_2 H_2O.$$

Die frühere Angabe von $2^1/_2 H_2O$ beruht auf einem Druckfehler. Die prachtvollen, gelben prismatischen Krystalle schmelzen bei 72° im Krystallwasser, werden dann unter Ab-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 427 ff.

gabe des Wassers über 100° wieder fest, und schmelzen im entwässerten Zustand bei 166°.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}ONBr+1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
H_2O	9,61	9,00 %
Br	28,47	28,51 „.

Das intermediäre Produkt, welches beim Verseifen mit Alkalien aus 2 Mol. Bromäthylat durch Austritt von 1 Mol. Bromwasserstoff entsteht:

$$\overset{2.}{HO}.C_9H_6N \overset{C_2H_5}{\diagup\!\!\!—\!\!\!—} \overset{2.}{O}.C_9H_6N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$	11,2	11,3 %
Br	16,0	15,9 „.

Das o-Oxychinolin-äthyloxydhydrat:

$$\overset{2.}{HO}.C_9H_6N\left\langle\begin{matrix}C_2H_5\\OH\end{matrix}\right. + 2H_2O,$$

musste mit dem Krystallwasser zur Verbrennung gebracht werden:

	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2+2H_2O$:	Gefunden:
C	58,1	57,49 %
H	7,48	7,30 „
N	6,16	6,80 „.

---

o-Oxychinolin-chlorbenzylat:

$$\overset{2.}{HO}.C_9H_6N\left\langle\begin{matrix}C_7H_7\\Cl\end{matrix}\right. + 1\frac{1}{2}H_2O.$$

	Berechnet für $C_{16}H_{14}ONCl+1\frac{1}{2}H_2O$:	Gefunden:
$1\frac{1}{2}H_2O$	9,04	9,14 %
Cl	11,89	11,88 „.

Das intermediäre Produkt der halben Verseifung, das aus 2 Mol. Chlorbenzylat durch Abgabe von 1 Mol. Chlorwasserstoff entsteht, krystallisirt in mehreren Modificationen, nämlich ausser in den früher beschriebenen, feinen, orangegelben Nädelchen auch in harten, granatrothen Säulen und Tafeln. — Beide Formen gehen in einander über, enthalten Krystallwasser und zeigen den unscharfen Schmelzpunkt bei etwa 145°. — Die Analysen, bei denen für die directe Bestimmung des Krystall-

wassers im Recipienten über Schwefelsäure getrocknet wurde, führen zu der folgenden Zusammensetzung:

$$\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\langle^{C_7H_7} \text{—} \overset{2.}{O} . C_9H_6N\langle^{C_7H_7}_{Cl} + 3H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
$3H_2O$	9,63	9,53 %
Cl	6,34	6,20 „ .

	Berechnet für die wasserfreie Substanz:	Gefunden:
Cl	7,00	6,78 %.

Das o-Oxychinolin-benzyloxydhydrat:

$$\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\langle^{C_7H_7}_{OH} + xH_2O,$$

krystallisirt ebenfalls in zwei verschiedenen Formen, in langen rothen Nadeln und in grossen, dunkelgranatrothen Prismen. Ausserdem bildet es leicht eine überschmolzene, tiefdunkelrothe, ölartige Masse, die in der Kälte erstarrt, sich dann zu einem dunkelrothen Pulver zerreiben lässt und beim vorsichtigen Auflösen in heissem Wasser wieder zu den beiden Krystallformen führt. Die Verhältnisse werden noch genauer untersucht. — Die im Recipienten über Schwefelsäure getrocknete Substanz führte zur Formel der wasserfreien Verbindung:

$$\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\langle^{C_7H_7}_{OH} .$$

	Berechnet:	Gefunden:
C	75,8	75,23 %
H	5,9	6,29 „
N	5,53	5,59 „ .

Um zunächst für ein Substitutionsderivat des o-Oxychinolins zu prüfen, wie die Zersetzung seiner Halogenalkylate beim Verseifen mit Alkalien verläuft, wählten wir das ana-Brom-o-oxychinolin (Schmelzp. 124°), das nach Claus und Howitz[1]) durch directes Bromiren des o-Oxychinolins in Eisessiglösung dargestellt wurde.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 444 ff.

ana-Brom-o-oxychinolin-Jodmethylat:

Br H
C C
HC C CH
HC C CH
C N
HO
J CH_3

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche bei Wasserbadtemperatur sich noch nicht bildet, ist es schon nöthig, die Componenten im geschlossenen Rohr 6—8 Stunden lang auf 130°—135° zu erhitzen. Allerdings ist auch so die Ausbeute keine besondere, denn man erhält aus der braunen krystallinischen Reactionsmasse nach der üblichen Reinigung mit Aether beim Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol kaum 25% der theoretischen Ausbeute. — In kaltem Wasser nicht sehr leicht löslich, krystallisirt das Jodmethylat aus der heissen; wässrigen Lösung in goldgelben, glänzenden Blättchen, welche bei 157° schmelzen und bei der Analyse 1 Mol Krystallwasser finden liessen. In Alkohol ist die Verbindung verhältnissmässig leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Aether als feinkrystallinisches, schwefelgelbes Pulver mit demselben Schmelzpunkt gefällt.

	Berechnet für $C_9H_6BrON . CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,7	5,1 %.

	Berechnet für $C_9H_6BrON . CH_3J$:	Gefunden:
J	34,7	34,86 %.

Wird die concentrirte, wässrige Lösung dieses Jodmethylates mit der, einem halben Molekül entsprechenden Menge eines Alkalis (auch Ammoniak) versetzt, so erfolgt die Umsetzung genau in dem gleichen Sinn, wie bei den Halogenalkylaten des einfachen o-Oxychinolins: es entsteht die intermediäre Verbindung aus 2 Mol. Alkylat unter Austritt von 1 Mol. Halogenwasserstoff und in diesem Fall scheidet sich dieselbe in Form prachtvoller, blutrother, glitzernder, kleiner Kryställchen aus, die nach dem Reinigen durch Umkrystalli-

siren aus heissem Wasser bei 182° schmelzen. Sie enthalten kein Krystallwasser und entsprechen der Zusammensetzung:

$$\overset{2.}{H}O.C_9H_5\overset{5.}{Br}N\langle^{CH_3}—\overset{2.}{O}.C_9H_5\overset{5.}{Br}N\langle^{CH_3}_{J}.$$

	Berechnet:	Gefunden:
J	21,01	21,11 %.

Wird dieses halbentjodete, intermediäre Produkt mit noch einmal der gleichen Menge Alkali, die zu seiner Darstellung diente, behandelt, so bildet es damit ein Alkalisalz, das sich mit rother Farbe in kaltem Wasser leicht löst, und bei der Neutralisation des zugegebenen Alkalis mit verdünnter Säure fällt aus diesen Lösungen die intermediäre Verbindung in der beschriebenen Form wieder aus. — Erst durch Kochen mit überschüssiger, concentrirter Kalilauge wird die volle Verseifung zu dem

quaternären Methyloxydhydrat: $\overset{2.}{H}O.C_9H_5\overset{5.}{Br}N\langle^{CH_3}_{OH}$

erreicht, und diese Base, die besser durch Silberoxyd aus dem Jodmethylat abgeschieden wird, krystallisirt in prachtvollen, glänzenden, braunrothen, grossen prismatischen Krystallen, die wir bisher jedoch ausser der Schmelzpunktsbestimmung — sie schmelzen bei 180° zu einer tiefrothen Flüssigkeit — noch nicht weiter untersucht haben.

Da bei der Bildung der intermediären Verseifungsprodukte, die aus den o-Oxychinolin-halogenalkylaten durch Alkalien entstehen, wenigstens von einem der beiden in Reaction tretenden Molekülen das orthoständige Hydroxyl als wesentlicher Factor eingreift, so war es a priori klar, dass man die gleiche Umsetzung aus den Halogenalkylaten der o-Alkyloxychinoline nicht zu erwarten hat. — Immerhin aber musste es von Interesse sein, das Verhalten auch dieser Verbindungen unter dem verseifenden Einfluss von Alkali einerseits und von Silberoxyd andererseits zu studiren, um festzustellen, in welchem Sinn die Reactionsfähigkeit dieser Alkylate mit der Verätherung der o-Hydroxylgruppe eine Veränderung erfahren hat. — Wir haben zunächst von dem o-Methoxychinolin und dem o-Aethoxychinolin die Jodmethylate in dieser Beziehung studirt.

---

o-Methoxychinolin-jodmethylat:

```
         H     H
         C     C
    HC      C      CH
    |       |      |      .
    HC      C      CH
         C     N
  H3C.O       / \
             J   CH3
```

Diese Verbindung ist schon von Claus und Howitz[1]) auf zwei Wegen, nämlich einmal direct aus dem o-Methoxychinolin durch Addition von Jodmethyl, und zweitens indirect vom o-Oxychinolin-jodmethylat aus über das intermediäre Verseifungsprodukt durch Aetherificiren der einen Hälfte dieser Verbindung mittelst Spaltung der letzteren durch Jodmethyl nach folgender Gleichung:

$$\overset{2.}{HO}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix} \Big| \Big| \begin{matrix}\\ CH_3\end{matrix}\overset{2.}{O}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix} = \overset{2.}{HO}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix}$$

$$+ CH_3\overset{2.}{O}.C_9H_6N\begin{matrix}CH_3\\ J\end{matrix}$$

dargestellt und beschrieben. Wir haben dasselbe auch noch auf einem dritten Weg hergestellt, nämlich aus dem innern Anhydrid (Phenolbetaïn) des o-Oxychinolin-methylhydroxydes durch Jodmethyladdition nach der folgenden Gleichung:

```
      H     H                          H     H
      C     C                          C     C
 HC      C      CH                HC      C      CH
 |       |      |    + CH3J =     |       |      |    .
 HC      C      CH                HC      C      CH
      C     N                          C     N
       \   / \                         |    / \
         O    CH3                  CH3.O   J   CH3
```

Die nach den drei verschiedenen Methoden gewonnenen Präparate erwiesen sich in jeder Hinsicht durchaus identisch. In Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich, krystallisirt die Verbindung aus Wasser in hellgelben, glänzenden Blättchen oder auch zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 228.

Formen. Die Krystalle enthalten 1 Mol. Wasser, das sie bei 100° abgeben, und schmelzen bei 160° unter Zersetzung.

	Berechnet für $CH_2O . C_9H_6N . CH_3J + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	5,64	5,68 %
J	39,92	39,84 „.
	Berechnet für $CH_2O . C_9H_6N . CH_3J$:	Gefunden:
J	42,15	42,08 %.

Was das für unsere Versuche verwendete innere Anhydrid des o-Oxychinolin-methyloxydhydrates anbetrifft, so seien die früheren vorläufigen Angaben von Claus und Howitz[1]) hier durch das folgende analytische Material in der versprochenen Weise vervollständigt.

Die prachtvollen, dunkelgranatrothe Prismen bildenden Krystalle des quaternären Methylhydroxyds enthalten 2 Mol. Wasser und entsprechen also der Formel:

$$\overset{2.}{HO} . C_9H_6N\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown OH \end{matrix} + 2H_2O.$$

Sie verlieren ihr Krystallwasser mit der Zeit über Schwefelsäure und ebenso beim Erwärmen auf 100° im Luftbad; da aber bei dem letzteren Vorgang auch zugleich Anhydrisirung erfolgen kann und auch sonst leicht andere Zersetzungen dabei eintreten, so haben wir die Krystallwasser-Bestimmung auf eine andere, auch sonst für leicht oxydirbare basische Verbindungen mit gutem Erfolg anwendbare Weise ausgeführt, nämlich durch Ueberführung der wasserhaltigen Krystalle der Base in das entwässerte salzsaure Salz und Benutzung des gefundenen Gewichtsunterschiedes zur Berechnung des Krystallwassers.

0,3045 Grm. der lufttrocknen Base ergaben 0,2800 Grm. wasserfreies Chlormethylat, entsprechend 0,2535 Grm. wasserfreier Base; demnach enthielten die angewendeten 0,3045 Grm. Krystalle 0,0510 Grm. Krystallwasser = 16,70 % H_2O.

Dieses entspricht genau 2 Mol. Wasser, und damit stimmt denn auch das Resultat der Verbrennung und Stickstoffbestim-

[1]) Dies. Journ. [2] 15, 258.

mung überein, welches für die lufttrocknen Krystalle erhalten wurde:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}ON . CH_3OH + 2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	16,74	16,70 %
C	56,33	55,99 „
H	7,04	7,00 „
N	6,57	6,85 „.

Zur Darstellung des innern Anhydrids u. s. w. fanden wir es am besten, das quaternäre Methyloxydhydrat in einem starkwandigen Glasrohr (das an den Enden nach dem Einfüllen der gewogenen Substanz verjüngt wird, so dass man es leicht für das Wägen verschliessen und nach der Erreichung von constantem Gewicht nach Zugabe der nöthigen Menge Jodmethyl zuschmelzen kann) unter Durchleiten eines mässig starken Luftstromes im Sandbad auf eine Temperatur von 70°—80° zu erhitzen.

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch, zu welchem 0,8502 Grm. lufttrockne Base genommen waren, wurde in diesem Apparat nach 15-stündigem Erhitzen constantes Gewicht erhalten mit einem Gewichtsverlust von 0,2122 Grm., also 24,95 %. Es stimmt das genügend für die Abgabe von 3 Mol. Wasser, entsprechend der Gleichung:

$$\left[HO . C_9H_6N\langle{}^{CH_3}_{OH} + 2H_2O\right] - 3H_2O = C_9H_6N\langle{}^{CH_3}_{O}\rangle ,$$

nach welcher sich für die Abgabe von $3H_2O$ eine Gewichtsabnahme von 25,3 % berechnet.

Zur Addition des Jodmethyls an dieses Phenolbetaïn behufs seiner Ueberführung in das o-Methoxychinolinjodmethylat musste die in der oben beschriebenen Weise mit einem kleinen Ueberschuss Jodmethyl beschickte Röhre etwa 6 Stunden lang auf 110° erhitzt werden. Aus der tiefdunkelrothbraunen Substanz des Anhydrids ist dann eine bräunlichgelbe, krystallinische Masse geworden, welche, in der üblichen Weise durch Behandeln mit Alkohol und Aether gereinigt, beim Umkrystallisiren aus Wasser direct zu den oben beschriebenen gelben Krystallen des gewünschten Jodmethylats gelangen lässt.

---

o-Aethoxychinolin-jodmethylat:

```
        H       H
        C       C
   HC       C       CH
                          .
   HC       C       CH
        C       N
 C2H5.O       J   CH3
```

Bringt man zur Darstellung dieser Verbindung die Componenten, d. h. das in der gewöhnlichen Weise dargestellte o-Aethoxychinolin mit der molekularen Menge Jodmethyl zusammen, so ist es nöthig, die Mischung von aussen zu kühlen, da die chemische Vereinigung unter lebhafter Wärmeentwicklung erfolgt, welche leicht zu Verharzung eines grossen Theils der Substanz führen kann. Der normal verlaufene Additionsvorgang ergiebt ein orangegelbes, festes Produkt, das nach der üblichen Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser hellgelbe, durchsichtige, derbe Prismen liefert, die in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind, kein Krystallwasser enthalten und bei 200° schmelzen.

	Berechnet für $C_2H_5O \cdot C_9H_6N \cdot CH_3J$:	Gefunden:
J	40,8	39,91 %.

Das o-Aethoxychinolin-chlormethylat:

$$\overset{2.}{C_2H_5}O \cdot C_9H_6N \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown Cl \end{matrix} + 2H_2O,$$

wurde einerseits direct aus dem Jodmethylat durch Behandeln mit Chlorsilber, also durch directen Austausch des Chlor für Jod, andererseits aus den durch Verseifen des Jodmethylats mit Kali, resp. mit Silberoxyd erhaltenen Basen durch Neutralisation mit verdünnter Salzsäure und Krystallisiren des Salzes dargestellt. — Die auf beiden Wegen erhaltenen Präparate sind in jeder Hinsicht durchaus identisch: In Wasser, wie in Alkohol ausserordentlich leicht löslich, liefern sie bei der Krystallisation die gleichen glänzenden, fast farblosen, etwas ins Grünliche schimmernden Säulchen und Nadeln, welche 2 Mol., bei 100° entweichendes Krystallwasser enthalten und bei 107° schmelzen.

	Berechnet für $C_2H_5O.C_9H_6N.CH_3Cl+2H_2O$:	Gefunden:
$2H_2O$	13,8	14,07 %—13,9 %.
Cl	13,5	13,32 %.
	Für die entwässerte Verbindung:	**Gefunden:**
Cl	15,74	15,69 %.

Wird eins der vorstehend beschriebenen o-Alkoxychinolin-Jodmethylate in der gewöhnlichen Weise mit Alkali zur Verseifung gebracht, so macht sich von vornherein schon der äusseren Erscheinung nach der Unterschied in dem Verlauf der Reaction dieser Verbindungen gegenüber den nichtverätherten o-Oxychinolin-Jodalkylaten unverkennbar geltend. Ohne dass der Umschlag der gelben Farbe der Lösung in Roth — wie er für die Jodalkylate des nichtverätherten o-Oxychinolins so charakteristisch ist —, auch nur spurenweise einträte, beginnt sich in diesem Fall die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu trüben unter Abscheidung von gelblichen Oeltröpfchen, die beim Durchschütteln der Reactionsflüssigkeit mit Aether von diesem leicht zu einer gelben Lösung aufgenommen werden. Wird diese Aetherlösung nach dem Abheben, Auswaschen mit Wasser und Trocknen eingedunstet, so hinterlässt sie einen bräunlichgelben, zähflüssig öligen Rückstand von ausgesprochen basischer Reaction, der an der Luft allmählich zu einem zunächst dunkelgefärbten, schmierigen Produkt verharzt. Wird dieser Rückstand vor seiner Verharzung in Salzsäure aufgenommen, oder besser: wird die gereinigte ätherische Lösung vor dem Eindampfen mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, so liefern diese Salzsäurelösungen beim Eindampfen salzsaure Salze, welche mit den aus den Jodmethylaten durch directe Umsetzung mit Chlorsilber entstehenden Chlormethylaten identisch sind. — Zweifellos sind hiernach diese, bei der Verseifung durch Alkalien entstehenden ätherlöslichen Basen nichts anderes als Alkylenchinoliniumbasen, und das findet dann auch ohne Weiteres noch seine vollste Bestätigung in der Thatsache, dass diese Basen bei fortgesetzter Oxydation an der Luft aus den erwähnten, zuerst harzigen Produkten schliesslich die sogenannten Chinolone entstehen lassen, ebenso wie diese letzteren Verbindungen auch direct aus den entsprechenden Alkylaten durch Oxydation mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung

erhalten werden: eine Reaction, welche für diejenigen Alkylate, welche, wie z. B. die des p-Oxychinolins, mit Alkalien wie mit Silberoxyd nur quaternäre Ammoniumoxydhydrate liefern, unter keinen Umständen bisher realisirt werden konnte.

Nach dem bereits früher Mitgetheilten zeigen demnach in ihrem Verhalten gegen Alkalien die o-Alkoxychinolin-Alkylate vollständige Uebereinstimmung mit den entsprechenden p-Alkoxychinolin-Verbindungen. Ganz anders aber stellt sich das Verhältniss für die Verseifung durch Silberoxyd. Während dabei nämlich die letzteren[1]), d. h. die p-Alkoxychinolin-Halogenalkylate, die wirklichen quaternären Ammoniumhydroxyde liefern, die in Aether als solche ganz unlöslich sind, in diesem Fall freilich Verbindungen von verhältnissmässig geringer Beständigkeit, so dass sie beim Zusammenkommen mit Alkali sofort unter Wasserabgabe in die ätherlöslichen Alkylenbasen übergehen, — entstehen aus den o-Alkoxychinolin-Alkylaten die entsprechenden quaternären Ammoniumoxydhydrate auch nicht vorübergehend, nicht für einen Augenblick. — In unzweideutigster, prägnanter Weise lässt sich diese Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der beiden Körperklassen neben einander vor Augen führen.

Werden gleiche Mengen, z. B. der beiden (p- und o-) Aethoxychinolin-Chlormethylate unter gleichen Umständen in ihren wässrigen Lösungen und unter Aetherüberschichtung mit den zur Umsetzung nöthigen Mengen Silberoxyd durchgeschüttelt, so geht bei der p-Verbindung nichts in die ätherische Lösung, dagegen nimmt die wässrige Flüssigkeit stark alkalische Reaction an, und wenn man dieselbe nach beendigter Umsetzung und nach dem Abfiltriren der Silberverbindungen mit Salzsäure neutralisirt und eindampft, so erhält man als Rückstand dieser Lösung so ziemlich die ganze Menge des in Reaction gebrachten Chlormethylates des p-Aethoxychinolins wieder, während die abgehobene Aetherschicht dieses Versuches

[1]) Wie ich soeben beim Nachschlagen der Literatur ersehe, sind die hierauf bezüglichen Untersuchungen mit dem analytischen Material bisher zu veröffentlichen vergessen: Herr Dr. Howitz hat diese Untersuchungen schon vor mehreren Jahren ausgeführt und wir werden nächstens Gelegenheit nehmen, diese Lücke auszufüllen. Cl.

weder beim Eindunsten für sich, noch beim Eindampfen mit Salzsäure einen irgend bemerkenswerthen Rückstand hinterlässt. — Gerade umgekehrt gestalten sich die Ergebnisse bei dem Versuch mit dem o-Aethoxy-Chlormethylat. Während hier nach beendeter Reaction die von den ausgeschiedenen Silberverbindungen abfiltrirte wässrige Flüssigkeit so gut wie nichts mehr enthält und daher auch beim Eindampfen mit Salzsäure keinen Rückstand hinterlässt, ist die ganze Menge der durch Silberoxyd abgeschiedenen Base — wie man vom ersten Beginn der Umsetzetzung an deutlich an der Gelbfärbung der Aetherschicht wahrnehmen kann — von dem Aether aufgenommen und, um das in die Reaction eingeführte Chlormethylat wiederzuerhalten, muss man in diesem Falle die gelbe Aetherlösung mit Salzsäure zum Eindampfen bringen. — Wird die ätherische Lösung für sich abgedunstet, so hinterbleibt die oben beschriebene ölige Base mit all den angegebenen Eigenschaften. Und es kann danach wohl kein Zweifel mehr aufkommen, dass thatsächlich aus den o-Alkyloxychinolin-Alkylaten bei der Verseifung durch Silberoxyd von vornherein nur dieselbe ätherlösliche Alkylenchinoliniumbase, wie durch die Alkalien abgeschieden wird.

Betreffs der aus den Alkyloxychinolinalkylaten durch Oxydation entstehenden Chinolone wird die Untersuchung fortgesetzt.

Freiburg i. B., 20. Juni 1896.

Ueber „activirte“ Metalle (Metallpaare) und die Verwendung des activirten Aluminiums zur Reduction in neutraler Lösung;

von

Hans Wislicenus.

Allgemeiner Theil.

Einleitung. — Die eigenthümliche Wirkungsweise der sogenannten „Metallpaare“, die bewussterweise zuerst, und bisher fast ausschliesslich von Gladstone und Tribe zu chemischen Reactionen verwendet worden sind, ist bisher nicht völlig aufgeklärt. Das Princip lässt sich, wie ich hier zu zeigen hoffe, in allgemeiner Weise überschauen und zu mancherlei Reactionen, besonders zur Verbesserung gewisser organisch-chemischer Reactionen, wie Reductionen in neutraler Lösung u. s. w., verwerthen.

Die Eigenschaften der Metallcombinationen im Allgemeinen sind bisher hauptsächlich in physikalischer Richtung und zwar insbesondere für die Zwecke der Technik der Legirungen studirt worden. Dem Sinn dieser Technik entsprechend, standen die chemischen Eigenschaften der Legirungen immer gewissermassen in zweiter Linie. Sie sind meist in dem praktisch vorwiegenden Interesse der grössten Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse geprüft worden. Die chemisch indifferentesten Combinationen sind dieser Tecknik die werthvollsten, und man hat deshalb nur solche bearbeitet. Eine Ausnahme hiervon machen höchstens die „Amalgame“, die der rein chemischen Betrachtung manches Interessante geboten haben.

Angeregt durch die Interessen der Legirungstechnik wandte sich dann auch die reinwissenschaftliche Forschung dem Studium des Wesens solcher Metallcombinationen zu, und es ist zur Genüge bekannt, welche enorme Förderung in dieser Erkenntniss der Hülfe der modernsten Theorien der Chemie

zu verdanken ist, wie beispielsweise der Uebertragung der lösungstheoretischen Anschauungen auf die Legirungen.

Diese Fortschritte der Erkenntniss, die gewiss nicht verfehlen werden, ihren günstigen Einfluss noch weiter zu äussern, sind vor einiger Zeit in bequemer Form in einem Aufsatz von F. Förster[1]) zusammengefasst worden. Förster beginnt nun auch, die Resultate eigner Studien über die chemische Natur von Legirungen, und zwar speciell der als Bronzen werthvollen Legirungen von Kupfer und Zinn zu veröffentlichen.[2])

In der chemischen Natur dieser Legirungen liegt unter Anderem eine besondere chemische Indifferenz.

Infolge dessen beschäftigt sich die erwähnte Arbeit nicht mit der chemischen Reactionsfähigkeit der Combination, sondern mit der atomistischen Zusammensetzung der eigenthümlichen Metall-„verbindungen", welche aus solchen Legirungen gewonnen werden können.

Am Schlusse seines Aufsatzes[3]) weist Förster „auf das interessante, noch vielfach der Aufklärung bedürftige Verhalten der Legirungen gegenüber atmosphärischen Einflüssen" hin.

Derartige und ähnliche Erscheinungen bilden den Gegenstand der vorliegenden Abhandlung.

Was man heute über das Wesen der Legirungen weiss, ist kurz etwa Folgendes.

„Legirungen" lassen sich einheitlich vom Standpunkt der modernen Lösungstheorie aus als „erstarrte Lösungen"[4]) betrachten. Alle physikalischen, molekular-physischen und atomistisch-chemischen Gesetzmässigkeiten finden sich bei den Legirungen wieder: die Erscheinungen der Löslichkeit, Mischungs- und Entmischungsregeln, die Gesetze des Erstarrens der Lösungen, der Diffusion, der Molekularbeschaffenheit, Aggregation und Dissociation der gelösten Stoffe, der Lösungswärme u. s. w. Wo Abweichungen oder specielle Merkmale, wie gerade im chemischen Charakter der Legirungen, sich zeigen, ist dies, abgesehen von den mechanischen Eigenschaften, wohl allgemein

---

[1]) Naturw. Rundschau 1894, 454 u. ff.
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 309.
[3]) Naturw. Rundschau 1894, 517.
[4]) Matthiessen, Pogg. Ann. 110, 122, 190.

auf die drei besonderen Eigenthümlichkeiten der metallischen Lösungen zurückzuführen:

1. Das Lösungsmittel ist als ein Metall ein Electricitätsleiter erster Klasse, infolge dessen müssen die electrostatischen und electrodynamischen Eigenschaften dieser Lösungen völlig verschieden von denen gewöhnlicher Lösungen sein.

2. Die Metalle äussern beliebigen Lösungsmitteln gegenüber ihren Lösungsdruck immer nur so, dass sie direct in den Ionenzustand übergehen, also keine neutrale, molekulare Lösungsstufe zu durchwandern haben.

3. Die gelösten Stoffe (Metalle) besitzen keine derartigen Verwandtschaften gegen einander und gegen das Lösungsmittel, wie dies oft bei gewöhnlichen Lösungen der Fall ist.

Dazu kommen die äusseren, mechanischen Verschiedenheiten, wie Aggregatzustand etc.

In gewissem Grad hat man jedoch auch die Aeusserung einer chemischen Verwandtschaft zwischen verschiedenen Metallen in solchen metallischen Lösungen beobachtet. Es bilden sich oft Verbindungen von Metallen unter einander, welche zwar nach dem Gesetz der multiplen Proportionen gebildet sind, nicht aber dem Valenzgesetz gehorchen, z. B. $AuCd$, $AuCd_3$, $AuAl_2$.[1]) Danach kann die innere Beschaffenheit von Legirungen sehr mannigfaltig sein. Das lösende Metall kann ein oder mehrere andere Metalle getrennt bis zu einem gewissen Sättigungsgrad aufnehmen. Der Sättigungsgrad ist eine ebenso charakteristische Grösse, wie bei gewöhnlichen Lösungen, welcher je nach der Natur der Componenten zwischen 0 (z. B. Ag und Na) und ∞ (z. B. Pb und Zn) liegen kann, und ebenso von der Temperatur abhängig ist.

Ferner kann eine Legirung aus der Lösung einer „Metallverbindung“ in einer der Componenten oder einem dritten Metall bestehen.

Also die ganze Manichfaltigkeit der Erscheinungen der gewöhnlichen Lösungen tritt auch bei den Legirungen auf.

In chemischer Hinsicht ist es auffällig, dass die homogenen Legirungen meist mehr Widerstandsfähigkeit gegen

[1]) Heycock u. Neville, Chem. Soc. 1888, 666; 1891, 986; 1892, 906; 1894, 31, 65; ferner Wright, Centr. 1892, 2, 314; insbesondere Mylius u. Fromm, Ber. 27, 630.

chemische Agentien besitzen als die Componenten, also selbst mehr als das indifferentere Metall für sich.

Zunächst schützt das lösende Metall gewissermassen das gelöste, wenn es selbst wenig activ ist. Soweit erklärt sich das aus der Verdünnung des gelösten Metalles durch das lösende. An der Oberfläche wird zunächst das löslichere Metall entnommen, und wo das conservirende Metall nicht eine poröse Structur in der Legirung besitzt, wird es conservirend wirken, weil nichts vom unedleren Metall mehr an die Oberfläche dringen kann.[1]) Bei flüssigen Legirungen ist die letztere Möglichkeit vorhanden, demgemäss zeigen flüssige Amalgame (wie auch Legirungen mit porösen, negativeren Metallen) in electrochemischen Combinationen ausschliesslich dieselbe electromotorische Stellung wie die positivere Componente[2]), also auch bezüglich der chemischen Reactionen.

Neben der gegenseitigen Verdünnung wird auch der Austausch der geringen gegenseitigen Affinitäten der Metalle unter sich die Indifferenz der Legirungen begründen.

Beispielsweise ist die Wirkung des Natriums gegen Wasser im Amalgam durch die Verdünnung bedeutend gemildert.

Aber auch das electrolytisch auf Platin niedergeschlagene Zink, das bekanntlich schnell in das Platin hinein diffundirt, wird durch dieses vor dem Angriff von Säuren geschützt.

Diese Erscheinungen sind von besonderer Bedeutung für die späteren Deductionen.

Auch in den „Metallverbindungen“ haben durch Austausch ihrer Affinitäten die Componenten ihre chemische Activität eingebüsst und zwar, falls nicht die Verbindung eine besonders labile ist, in noch viel höherem Grade, als in Legirungen.

Es ist auffällig, dass oft solche metallische Verbindungen beim Lösen von Legirungen in Säure als unangreifbare krystallinische Pulver zurückbleiben.

Solche Fälle hat gerade neuerdings besonders Förster[3]) untersucht.

---

[1]) Darauf beruht das „Weisssieden“ starkkupferhaltiger Silberlegirungen, Ostwald, Allg. Chem. 2a, 907. [2]) Das.

[3]) Z. f. anorg. Ch. 10, 312.

Aehnlich hinterlässt Natriumamalgam bei längerem Behandeln mit Wasser unter gewissen Bedingungen eine gegen Wasser ganz unempfindliche Verbindung Na_2Hg_{12} [1]), deren Bildung der höchsten Wärmeentwicklung beim Lösen von Natrium in Quecksilber entspricht.[2])

Also, homogene Legirungen sowie die Metall-„verbindungen“ zeichnen sich nicht durch chemische Activität aus. Und das war das bisher für die Verwendung von Metallcombinationen Erstrebte.

Vom chemischen Standpunkt aus ist deshalb eine andere Klasse von Metallcombinationen interessanter, welche gerade sehr active Anordnungen ergeben. Diese bilden gewissermassen in der Reihe der Metallcombinationen ein Zwischenglied zwischen Legirungen und denjenigen Combinationen, bei welchen die Metalle durch Leiter zweiter Klasse, Electrolyte, in Verbindung gesetzt sind, also den eigentlichen galvanischen Elementen.

Solche Combinationen, die ich hier kurz „activirte Metalle“ nennen will, kommen zu Stande, wenn man Metalle in innigste molekulare Berührung und gleichzeitig mit zersetzlichen Flüssigkeiten in Verbindung setzt.

Bei den Legirungen und Metallverbindungen sind diese Bedingungen nicht günstig erfüllt, denn der grösste Theil des electropositiven Metalles ist ganz von der Flüssigkeit abgeschlossen; nur in der Oberfläche tritt das active Metall in Berührung mit der Flüssigkeit, für eine rege Entfaltung seiner chemischen Wirksamkeit jedoch in viel zu verdünntem Zustand. Der ersten Bedingung: absolute Berührung, ist zwar Genüge gethan, aber des Guten zu viel. Bei der allseitigen Umgebung der Moleküle des positiveren Bestandtheils mit jenen des negativeren gleichen sich auch die chemischen Potentiale aus. Auch mit der Dichte der Legirung wächst die Reactionsträgheit, wie die Widerstandsfähigkeit gewisser Bronzen bestätigt.[3])

Bezüglich der chemischen Activität würde sich also eine Reihe aufstellen lassen:

---

[1]) Kraut u. Popp, Ann. 159, 188.

[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 18, 433, s. auch Ostwald, Allg. Ch. 2a, 333.

[3]) Riche, Compt. rend. 55, (1862) u. Förster, a. a. O.

1. Metall-„verbindungen“, sehr indifferent, Metalle chemisch verbunden.

2. Legirungen, wahre metallische Lösungen, ziemlich indifferent.

3. „Activirte Metalle“ (Metallpaare), sehr active Contactcombinationen.

4. Galvanische Elemente, Metalle durch Electrolyte verbunden.

Die Bedeutung der Contact-Combinationen für den Chemiker ist eigentlich nur von Gladstone und Tribe hervorgehoben worden, abgesehen von kleinen zufälligen Nebenbeobachtungen, welche sich auf die Empfindlichkeit von „Legirungen“ gegen atmosphärischen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit und das chemische Verhalten von „Amalgamen“ beziehen, sowie den weiter unten zusammengestellten Beobachtungen.

Diese Erscheinungen sind meist entweder auf besondere Amalgam-Eigenschaften zurückgeführt worden oder aber mit knappen Worten als die Bethätigung eines „galvanischen Elementes“ bezeichnet worden.

Alle hierhergehörigen bekannten Beobachtungen zusammenzutragen, bietet Schwierigkeiten, denn viele derselben sind selbst ungebuchte und bisher unerklärte Erscheinungen der Alltagschemie. Selbst die oft in der Literatur wiederkehrenden haben, wohl infolge ihrer Unerklärlichkeit, den Weg in die Lehr- und Handbücher nicht gefunden.

Soweit sie durch die Literatur zugänglich sind, sollen sie hier Besprechung finden, jedoch, um die einzelnen Angaben gleich kritisch erläutern zu können, erst nach der Beleuchtung des Wesens solcher Vorgänge im Lichte der modernen Electrochemie.

Dadurch glaube ich, einen Beitrag zur Aufklärung des noch ziemlich dunklen Gebietes liefern zu können, und im speciellen Theil an dem Beispiel des activirten Aluminiums eine vortheilhafte Verwendung der gewonnenen Anschauungen erläutern zu können.

Theorie der activirten Metalle (Metallpaare).

Man kann als letzte bisher verständliche Ursache des Vorgangs bei der Auflösung einer Substanz in einem Lösungsmittel

das Expansionsbestreben der Materie unter gewissen Bedingungen ansehen, welchem ein Contractionsbestreben unter gewissen anderen Umständen entgegensteht: die Dampftension, Lösungstension, Dissociation einerseits, das Zusammentreten von Atomen zu Molekülen und Verbindungen, die Aggregation der Moleküle etc. andererseits.

Jeder Substanz sind unter gewissen Umständen beide Eigenschaften zuzuerkennen.

Das lösende Medium giebt der Substanz die Möglichkeit, sich in seinem Raum auszudehnen. Bei gewöhnlichen Lösungen hat die Substanz zunächst ein Gebiet der molekularen Löslichkeit zu durchwandern, welches unter constanten physikalischen Bedingungen durch ihre eigene chemische Natur und die Natur des Lösungsmittels bestimmt ist. Ebenso hängt es von der Natur der Substanz und des Lösungsmittels ab, ob erst die Grenzen dieses Gebietes erreicht sein müssen, bevor ein weiterer Expansionsvorgang, die Dissociation in die electrisch geladenen Atome oder Ionen eintritt und ob ein solcher überhaupt statt haben kann.

Etwas einfacher liegt die Sache bei den Metallen. Metalle gehen direct in atomistischem Zustand in das Lösungsmittel, sei dies nun eine Flüssigkeit oder ein (geschmolzenes) Metall.

Auf Grund zahlreicher Thatsachen muss man den Metallen im Allgemeinen auch dem Wasser gegenüber eine Lösungstension zuschreiben. Nach Nernst und Ostwald nennt man sie den „electrolytischen Lösungsdruck“ der Metalle.

Dieser Lösungsdruck ist bei den Alkalimetallen offenkundig. Sie besitzen einen sehr hohen Lösungsdruck gegenüber dem Wasser. Die Auflösung derartiger Metalle in Wasser geht unter energischster Wasserzersetzung vor sich.

Wenn sich Natrium im Wasser löst, so giebt ihm den Anstoss hierzu seine Lösungstension, die grösser, als der Lösungsdruck des Wasserstoffs ist.[1]) Die Auflösung schreitet weiter, bis der osmotische Gegendruck der Natriumionen Halt gebietet. Dieser Punkt würde weit eher erreicht sein, wenn nicht die electrostatische Anziehung zwischen Hydroxylionen

---

[1]) Dieser gemessen unter normalem Drucke des von Platinschwarz absorbirten Wasserstoffs.

und Natriumionen dem Lösungsdruck noch behülflich wäre, und die Wasserstoffionen nicht so leicht bereit wären, den Platz zu räumen.[1]) Im Wasser sind ursprünglich auch freie Wasserstoff- und Hydroxylionen vorhanden, wie Le Blanc[2]) nachgewiesen hat.

Der Ueberdruck im Verein mit dieser Anziehung treibt die Wasserstoffionen als molekulares Wasserstoffgas aus. Die Natriumionen compensiren nunmehr die negative Ladung der Hydroxylionen, nur in concentrirtestem Zustand treten sie zum Theil zu neutralen NaOH-Molekülen zusammen, bleiben aber als solche gelöst.

Aehnlich, aber mit viel geringerer Heftigkeit wirken die Erdalkalimetalle. Bei den eigentlichen Erdmetallen und den Schwermetallen dagegen hört die auffallend sichtbare Wirkung schon auf, und doch ist sie in gewissem Grade noch vorhanden, nach mehr oder weniger langer Dauer tritt sie auch hervor. Es tritt hier die Erscheinung ein, dass der Austausch der Ladung zwischen Hydroxyl- und Metallion direct zu unlöslichen Molekülen von Hydroxylverbindungen führt, diese also sich ausscheiden und dadurch Platz für neu eintretende Metallionen schaffen. So beim Aluminium und Eisen, die auch in reinem Zustand in Wasser allmählich Hydroxyd bilden. Der Verlauf ist sehr langsam, weil äusserst wenig Metallionen ins Wasser eintreten.

Es ist bekannt, dass diese electrolytische Lösungstension eines Metalles enorm erhöht wird, wenn man es zur Anode in einem Stromkreis macht. Der Strom ist mit dem Eintritt positiver Metallionen von der Anode und dem Austritt der Wasserstoffionen an der Kathode verquickt.

Auf anderem Wege und zwar durch katalytische Mittel kann nun die Geschwindigkeit dieses Uebergangs unter Umständen bis zu rapidem Verlauf gesteigert werden, sehr viel stärker auch, als durch Temperaturerhöhung.

Hier tritt nun die Erscheinung ein, die ich unter dem Begriff der „Activirung von Metallen“ zusammenfasse.

---

[1]) Ueber den Einfluss der electrischen Doppelschicht und die Discussion dieser Möglichkeiten siehe Le Blanc, Electrochemie S. 119.

[2]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 12, 333; 13, 163.

Die alte Volta'sche Idee, dass die Potentialdifferenzen zwischen Metallen die Ursache der Stromerzeugung sein solle, hat bekanntlich in der neuesten Entwicklung der Electrochemie erst ihre Correction gefunden.

Es hat sich herausgestellt, dass diese Potentialdifferenzen viel zu klein sind, um die kräftige Stromerzeugung in galvanischen Elementen zu erklären. Vielmehr hat man den Ursprung dieser electromotorischen Kräfte in der Potentialdifferenz zwischen Metall und Electrolyten zu suchen. In einem galvanischen Element sind thatsächlich die Potentialdifferenzen zwischen den Metallen selbst gegen die Summe der Potentialsprünge zwischen Electroden und Electrolyten völlig zu vernachlässigen.

Hierin liegt der Unterschied zwischen den activirten Metallen und galvanischen Elementen, denn für erstere sind gerade die Potentiale der Metalle wesentlich. Ob dies nun chemische oder electrische Potentiale sind, ist nebensächlich.

Erst vor wenigen Jahren wurde im Ostwald'schen Laboratorium von B. Neumann[1]) die einwurfsfreie electrochemische Spannungsreihe der Metalle festgestellt.

In dieser Reihe rückt der Wasserstoff sehr weit vom Ende des hohen Potentials nach der Mitte.

Die Reihenfolge ist nach Neumann:

Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Th, Fe, Co, Ni, Pb, H, Bi, As, Sb, Sn, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

Auf der linken Seite der Reihe würden noch die Alkalimetalle anzufügen sein.

Alle links vom Wasserstoff stehenden Elemente haben ein höheres Potential als der Wasserstoff, damit auch einen höheren Lösungsdruck. Sie treiben aus Wasser den dissociirten Wasserstoff aus. Beim Mangan beginnt die Druckdifferenz schon so gering zu werden, dass eine Ueberführung der Atome in das Wasser und Ausscheidung als Hydroxyd äusserst langsam erfolgt, selbst beim Aluminium und Magnesium geht die Wirkung auf Wasser so langsam vor sich, dass sie der gewöhnlichen Beobachtung entgeht.

Durch absolute Berührung eines linksstehenden Metalls mit einem möglichst entfernt stehenden zweiten Metall wird dagegen ein System (+ Mg . Au −) geschaffen, welches an seinen

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 14, 229.

heterogenen Enden eine erhöhte Potentialdifferenz gegenüber der Flüssigkeit aufweist und durch Ausgleich der eigenen Potentiale leicht die Energiebewegung auslösen kann.

Wenn noch mehr Metalle in absoluter Berührung dazwischen treten, so ändern diese am Effect nichts. Immer ist blos das positivste activirt. Dies geht ja aus der Theorie der Volta'schen Säule schon hervor und findet seine Bestätigung auch in der Erfahrung, dass gewisse Metalle in Berührung mit einander ein drittes aus seiner Lösung genau ebenso niederschlagen, wie das positivere allein[2]), d. h. zusammen dieselbe electromotorische Kraft erzeugen, wie dieses allein, und ebenso höhere Combinationen.

Bringt man also ein solches Metallpaar in Berührung mit Wasser (oder einer andern zersetzlichen Flüssigkeit), so setzt sich der Energiestrom (— der nicht nothwendig mit dem electrischen Strom identisch zu sein braucht —) in Bewegung. Die in das Wasser getretenen Metallatome treten jedoch mit Hydroxyl zusammen, indem sich Metallhydroxyd ausscheidet, immer sofort aus dem System aus. Ein Zusatz eines Electrolyten ist hier im Allgemeinen überflüssig, wenn auch in speciellen Fällen von Vortheil.

Wohl[3]) empfiehlt einen solchen Zusatz für seine Zinkstaubreductionsmethode, giebt aber selbst gelegentlich[4]) an, dass dies manchmal gerade hinderlich sein kann. Bei dieser Methode wird Zink als einziges Metall angewandt. In diesem Fall muss der Zusatz von Neutralsalzen den Vortheil bieten, der sich darauf gründet, dass der electrolytische Lösungsdruck des Metalles allein durch die electrostatische Anziehung der negativen (Säure-)Ionen in der Lösung unterstützt wird, wie dies auch Kippenberger[5]) beobachtet hat. Es tritt ferner hierzu die Erscheinung, dass auch die Ionen verschiedener Metalle in einer Lösung Contactwirkungen erkennen lassen. Bei wirksamen Metallpaaren ist der Zusatz überflüssig, z. B. bei Al(Hg).

---

[1]) Ostwald, Allg. Chem. 2a, 914.
[2]) Mylius u. Fromm, a. a. O., s. a. Ostwald, Allg. Chem. 2a, 907.
[3]) Ber. 27, 1432.
[4]) D.R.P. Nr. 84138.
[5]) Chem. Zeitg. 1895, 1269.

So viel Aehnlichkeit die Anordnung activirtes Metall und zersetzliche Flüssigkeit mit einem galvanischen Element hat, so kann man doch keinen electrischen Strom damit erzeugen, höchstens im ersten Anfang der Wirkung einen solchen constatiren. Die electrochemischen Potentialdifferenzen werden vielmehr völlig ausgenutzt, um chemische Energie, aus der fortlaufenden Umsetzung des Metalls mit Wasser beispielsweise, zu erzeugen. Man könnte diese Contactcombination als reine „electrochemische“ Kette, in welcher also chemische Energie aus electrischer erzeugt wird, von den „chemo-electrischen“ der gewöhnlichen galvanischen Elemente unterscheiden, wenn nicht noch richtiger als rein chemische Kette. Die ganze Wirkung bleibt aus, wenn eine minimale Schicht von Wasser etc. zwischen den Metallen liegt, die den Ausgleich hindert. Die Anordnung der galvanischen Elemente dagegen verlangt eine electrolytische Verbindung der Metalle und einen metallischen Schluss ausserhalb der Flüssigkeit, also gerade umgekehrt, wie die activirten Metalle oder wahren electrochemischen Ketten.

Die Verallgemeinerung des Princips gestattet vielleicht noch vielerlei Reactionen speciell in der organischen Chemie etwas zweckmässiger umzugestalten.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass das weniger electropositive Metall blos die Rolle einer katalytischen Substanz spielt, also nicht mit seiner Materie in den Vorgang eingreift und in verschwindend kleiner Menge wirksam ist, wie ein Heber, der Wasser von höherem Niveau zu dem niederen über ein Hinderniss („passiven Widerstand“) hinwegführt, indem er die Verbindung mit einem nur um ein Differenzial niedrigeren Niveau herstellt und dadurch die gesammte Wassermasse in Bewegung setzt, also in Masse mal Geschwindigkeit die gesammte potentielle Energie des hochstehenden Wassers in zeitlichem Verlauf liefert.

Das höher stehende Wasser würde in einem abgeschlossenen Raum auch „von selbst“ sich mit dem niederen Niveau ins Energiegleichgewicht setzen durch freiwilliges Ueberdestilliren[1]), aber unverhältnissmässig langsamer, als mittelst des Heber-Katalysators.

---

[1]) S. z. B. Le Blanc, Electrochemie 1896, 121.

So setzt sich Aluminium sehr allmählich mit Wasser um. Eine kaum nachweisbare Menge von Quecksilber als Katalysator steigert die Reaction zu rapidem Verlauf. Ein Katalysator ist nichts als ein “Beschleuniger.“[1])

Aus diesem Grund übernehme ich nicht einfach den Gladstone'schen Namen „Metallpaar“, sondern halte die Bezeichnung „activirtes“ Metall für besser.

In chemischen Zeichen würde man diese Combinationen wie bisher die Metallpaare beispielsweise mit Al(Hg) ausdrücken.

In der Activirung der Metalle ist also eine katalytische Erscheinung zu erblicken, welche nicht mit dem Vorgang im galvanischen Element identificirbar ist, höchstens als eine Umkehrung dieser Anordnung angesehen werden kann. In quantitativer Hinsicht ist die Activirung gegen Wasser natürlich anders als gegen andere Flüssigkeiten; der Erfolg bei der Verwendung zu Reactionen besonders mit organischen Flüssigkeiten, wie Alkylhaloïde etc. wird also sehr von deren Natur abhängig sein.

Der Activirungsbegriff dehnt sich natürlich auch auf die electronegativen Elemente aus. Solcher Activirungen sind mehr bekannt. Hierher gehört z. B. die Wirkung des Jods und des Phosphors als Halogen-„überträger“, die Oxydationswirkungen des Sauerstoffs in feuchter Berührung mit Phosphor etc.

Die Erweiterung des hier aus practischen Gründen eingeführten Begriffs der „Activirung“ führt auf die „Katalyse“ selbst, denn es ist denkbar und bekannt, dass Metalle nicht blos durch Metalle, sondern auch durch Metalloxyde oder -verbindungen, schliesslich irgend welche Substanzen durch andere Substanzen mit anderem Energieinhalt zur Reaction veranlasst werden, Erscheinungen, wie man sie besonders in dem Verlauf chemischer Reductions-, Oxydations- und Umsetzungsprocesse in der Natur beobachtet, die aber wohl bei allem „Geschehen“ zu suchen sind und der Forschung noch viele interessante Räthsel bieten.

Um die Activirung reinlich zu erzeugen, müssen also die Metalle in innigste Berührung gebracht werden, gleichzeitig beide mit der zersetzlichen Flüssigkeit.

---

[1]) Ostwald, Allg. Chem. 2a, 515.

Dies ist je nach der Natur der beiden Componenten, nach ihrer gegenseitigen Löslichkeit, ihren mechanischen und chemischen Eigenschaften sehr verschieden leicht zu erreichen.

Es sind möglichst wenig in einander lösliche Metalle zu wählen, sonst dringt der Ueberzug des katalytischen Metalls schnell in das andere ein, legirt sich und dieses wird unempfindlich. So z. B. Quecksilber auf Zink oder auf Eisen, Blei etc.

Das katalytische Metall soll ferner möglichst geschmeidig sein und fest an dem positiven haften. Platin und Gold sind z. B. ziemlich geschmeidig, in weit höherem Grade vereinigt das Quecksilber diese mit vielen anderen günstigen Eigenschaften. Kupfer haftet unter Umständen sehr gut, z. B. auf Zink, nur wird es aus etwas concentrirterer Lösung in zusammengeballten Massen niedergeschlagen und durch occludirten Wasserstoff schwammig aufgetrieben, aus verdünnter Lösung dagegen langsam in feiner, völlig geschlossener Hülle, die das positive Metall schützend umgiebt.

Die für das Ueberziehen von Metallen gebräuchlichen Manipulationen sind natürlich, — das liegt im Wesen der Sache —, möglichst ungünstig für die Activirung. Zum Ueberziehen von Eisen beispielsweise verwendet man oft gerade das positivere Zink, das in dichter Hülle und in reinstem Zustand über Eisen gebracht wird (auf galvanischem Wege, denn das positivere Zink kann nur auf dem negativeren Eisen niedergeschlagen werden, wenn das Eisen in einer Zinklösung zur Kathode, das Zink zur Anode in einem Stromkreis gemacht wird).

Umgekehrt kann Nickel schon durch Eintauchen eines gereinigten Eisenstückes auf diesem niedergeschlagen werden, schneller aber, wenn man den galvanischen Strom zu Hülfe nimmt.

Am vernickelten Eisen tritt nun deutlich die Erscheinung zu Tage. So lange der Ueberzug dicht ist, ist das Eisen geschützt. Sobald sich jedoch ein, wenn auch nur mikroskopischer Riss im Ueberzug bildet, so rostet das Eisen von dieser Stelle aus schneller, als in isolirtem Zustand. An der Berührungsstelle von Eisen mit Nickel und der auf dem Metall

condensirten Feuchtigkeitsschicht tritt die beschleunigte chemische Reaction zu Tage.

Die normale Berührung kann nun auf folgende Weise erreicht werden.

Beim Eintauchen eines in der Spannungsreihe links stehenden Metalles in die neutrale Salzlösung eines rechtsstehenden treten die Ionen des ersteren in die Lösung und treiben die vorhandenen Ionen des negativeren nach Maassgabe des Verhältnisses der Lösungsdrucke und des osmotischen Gegendruckes aus der Lösung aus. Diese treten als metallischer Ueberzug an dem positiveren auf und haften an diesem sehr fest, wenn seine Oberfläche völlig rein war. Am günstigsten ist es nun, wenn dieser Ueberzug möglichst wenig löslich im Substrat ist, wie z. B. Silber in Natrium, Gold in Magnesium, Quecksilber in Aluminium.

Trägt man nun Sorge, dass die Oberfläche des zu activirenden Metalles blos stellenweise gereinigt ist und das negativere aufnimmt, also nicht mit einer völlig schliessenden Hülle umkleidet ist, so ist der höchste Grad der Activität erreicht, wenn möglichst viele dreifache Berührungspunkte gegeben sind.

Man verwendet daher das positive Metall in einem Zustand, in welchem seine Oberfläche nicht völlig rein, sondern wenigstens stellenweise durch eine Oxydschicht oder Verunreinigung geschützt ist, entweder direct oder ätzt höchstens noch flüchtig an. Durch Eintauchen in eine verdünnte Lösung des negativen Metalles schlägt man dann auf den reinen Stellen dieses Metall nieder und ätzt nachträglich die unberührten Stellen noch rein. Das zweite Aetzen ist nicht absolut erforderlich, denn nach kurzer Dauer dringt das Wasser (oder die Feuchtigkeit im Allgemeinen) durch die Verunreinigungen an die Berührungsstelle. Dann beginnt die Wirkung erst nach einigem Verweilen (bei etwa 1 Minute) und dies ist bei der Verwendung nur erwünscht. Sowie die Reaction begonnen hat, setzt sie sich, beschleunigt durch die eigene Reactionswärme, energisch fort.

Wenn man die wässrige Flüssigkeit fortspült und durch eine indifferente (absoluter Aether, Petroläther etc.) ersetzt, so lässt sich die activirte Substanz in gutem Zustand so lange

aufbewahren, bis die Diffusion des Metallüberzugs in das Substrat oder andere Einflüsse die Activität aufheben.

Von dem gewonnenen Standpunkt aus ist das „Kupferzinkpaar“ von Gladstone und Tribe aufzufassen, dessen Reactionen diese Verfasser so eingehend studirt haben. In dem speciellen Theil meiner Arbeit werde ich zeigen, dass das „activirte Aluminium“ Al(Hg) ähnliche, nur kräftigere Reactionen zeigt und manche Vortheile voraus hat, unter denen vor Allem die stöchiometrischen und chemischen Eigenthümlichkeiten des Aluminiums sich ausserordentlich günstig hervorheben.

Belege und Beobachtungen.

Ausser den bisher eingeflochtenen Beobachtungen lassen sich eine Menge, zum Theil längst bekannter Thatsachen zur Stütze der hier entwickelten Anschauungen heranziehen. Auch habe ich durch manche kleine qualitative Proben meine Ueberzeugung gefestigt.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass die Combinationen von viel Alkalimetall mit wenig von einem electrochemisch sehr differenten Metall äusserst wirksame Systeme darstellen. So ist das Antimonkalium an der Luft selbstentzündlich, wie der Wasserstoff in Berührung mit Platin.

Nach der Neumann'schen Spannungsreihe muss — abgesehen von den Alkalimetallen — die Combination Mg(Au) die wirksamste sein. Dass dem so ist, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man metallisches Magnesiumpulver in Wasser bringt und einige Tropfen Goldchloridlösung oder Goldchloridnatriumlösung zusetzt. (Die geringe Menge freier Säure aus der Goldchloridlösung ist schnell in Chlormagnesium übergeführt.) Man erhält das Metallpaar Mg(Au), welches nach dem Fortspülen der Salzlösung durch reines Wasser dieses stürmisch zersetzt, bis alles Magnesium in Hydroxyd übergegangen ist. Ein Streifen von Magnesiumblech wird ebenso, nur seiner relativ geringen Oberfläche wegen etwas langsamer zerfressen, wenn ihm auch blos Spuren des katalytischen Metalles anhaften.

Aehnliche Erscheinungen kann man hervorrufen durch Spuren von Platinchlorid (— das platinirte Magnesium ist öfters

als Reductionsmittel angewandt worden —), durch Quecksilberchlorid, Kupferchlorid, Zinnchlorid, Antimonchlorid, selbst Eisenchlorid oder den Salzen dieser Metalle überhaupt, allerdings mit quantitativ sehr verschiedenem Effect, der überdies von der Zersetzlichkeit der Flüssigkeit abhängt. Für gewisse Zwecke kann es jedoch erwünscht sein, auch langsam wirkende Combinationen, wie Zn(Cu), Fe(Cu) anzuwenden, vielleicht bei der Nachahmung physiologischer Reductionsvorgänge.

Für die Zersetzung des reinen Wassers sind zunächst nur die Combinationen eines links vom Wasserstoff stehenden Metalles mit Spuren eines weiter rechts stehenden und selbst die Combination Palladiumwasserstoff und Platinwasserstoff, in welcher der Wasserstoff ein höheres Potential als der im Wasser als Ion vorhandene besitzt. Gegen Salzlösungen und Säuren jedoch können auch Combinationen zweier rechtsstehender Metalle activ sein, weil das negative Säureion durch seine electrostatische Anziehung förderlich ist.

Dass die Ueberzüge, wenn gut aufgebracht, meist bis zum vollständigen Verbrauch des positiveren Metalles an dem Rest desselben haften bleiben, kann man ausser an Al(Hg), sehr deutlich am Gladstone-Tribe'schen Kupferzinkpaar zeigen.

Das Zink kann in erbsengrossen (und grösseren) Stücken mit einer dünnen, ungleichmässigen Schicht Kupfer bedeckt sein; es geht unter Wasser völlig in Zinkhydroxyd über, allerdings so erst im Verlauf vieler Monate. Bis zuletzt haftet das Kupfer an den Zinkresten. Man findet vor der völligen Beendigung am Boden des Gefässes rein weisses Zinkhydroxyd neben dem Rest des Kupferzinkpaares. Wenn man das Hydroxyd energisch aufschlämmt und abgiesst, so kann man in dem Abguss durch Lösen in einigen Tropfen Essigsäure auf Zusatz von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium blos rein weisses Zinksulfid erkennen, dessen Lösung in Salpetersäure absolut nicht die scharfe Kupferreaction mit Ammoniak zeigt. Das Kupfer haftet also fest am Zink.

Das geschmeidigste Metall mit der grössten Haftintensität zu anderen Metallen ist das Quecksilber. Da es gleichzeitig in grossem electrochemischen Gegensatz zu den brauchbarsten positiven Metallen Mg, Al, Zn steht und Sublimatlösung immer zur Hand ist, ist es am geeignetsten zur Activirung für ge-

wöhnliche Laboratoriumszwecke. Sehr geringe Mengen davon sind im Stande, grosse Mengen von Mg, Zn oder Al zu activiren.

Von letzteren Metallen ist das Aluminium ganz besonders brauchbar. Aluminium amalgamirt sich äusserst schwer. Es hat eine hohe Valenz gegen Sauerstoff bei niedrigem Atomgewicht und specifischem Gewicht. Man erzielt daher mit relativ kleinen Massen grosse Wirkungen. Dazu kommt die werthvolle chemische Eigenschaft, dass es ein möglichst indifferentes Oxyd oder Hydroxyd bildet, und in Folge dessen beispielsweise gut zur Reduction in neutraler Lösung verwendbar ist.

Soweit vorläufig meine Erfahrungen.

Aber noch manche allbekannte Thatsachen gehören als Belege hierher.

Der Wasserstoff gewinnt enorm an Activität, wenn er durch möglichst differente Schwermetalle, Platin, Palladium etc., occludirt ist.

Chemisch reines Zink löst sich bekanntlich nur äusserst träge in verdünnter Schwefelsäure. Rohes Zink dagegen leicht. Dieses enthält Beimengungen anderer Metalle, wie Blei, Eisen, Arsen, Antimon, Cadmium in geringer Menge. Würden diese Beimengungen nicht legirt, sondern in günstiger activirender Berührung mit dem Zink stehen, so würde die Auflösung des Zinks noch stürmischer verlaufen. Im Einklang damit steht eine Beobachtung, die man sich bei der bekannten forensisch-chemischen Arsenbestimmung zu Nutze gemacht hat. Dafür ist natürlich blos völlig arsenfreies, reines Zink brauchbar. Die träge Wasserstoffentwicklung mit verdünnter Schwefelsäure wird bekanntlich ausserordentlich belebt, wenn man der Säure einen Tropfen Platinchloridlösung zufügt. Diese Spur Platin activirt einen starken Zinkstab vollständig. Noch auffallender ist dies zu beobachten, wenn man den Zinkstab mit Platindraht umwickelt. Das Platin besitzt eine völlig reine Oberfläche. Die Oberfläche des Zinks wird durch die Säure von oxydischen Schichten befreit und gereinigt, in Folge dessen ist hier absolute Berührung und Activirung des Zinks durch einfaches Umwickeln des Zinkstabes, also schon durch wenige Contactpunkte zu erreichen.

Am eingehendsten, wie schon erwähnt, haben Gladstone und Tribe an ihrem Kupferzinkpaar Activirungserscheinungen beobachtet und ihre Publicationen bilden den grössten Theil der Literatur dieses Gebietes.

Kritische Besprechung der Literatur.

Die Arbeiten von Gladstone und Tribe über das Kupferzinkpaar sind etwa im Verlauf eines Jahrzehnts (von 1872—1883) erschienen und haben in kurzen Zügen folgende Resultate und Anschauungen gezeitigt.

Die Autoren haben erkannt, dass die Wirkung des Metallpaares Zn(Cu) ausschliesslich von der Berührungsstelle der beiden Metalle ausgeht und bezeichnen ihr Metallpaar als ein galvanisches Element mit geänderter Anordnung der Metalle, indem letztere nicht durch eine Flüssigkeit getrennt sind.

Sie stellten das Kupferzinkpaar auf verschiedene Weise her; entweder, indem sie die Metalle als Folien in abwechselnden Lagen zusammenpressten und die molekulare Berührung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom bis zum beginnenden Erweichen des Zinks herbeiführten; ähnlich, aber noch besser aus Zinkfeile mit feinvertheiltem Kupfer, oder aber, indem sie auf Zinkfolie durch Uebergiessen mit 2procent. Kupfersulfatlösung eine dünne Schicht Kupfer niederschlugen. Das letztere Verfahren entspricht sowohl ihrer ersten Angabe, als ihrer letzten vortheilhaftesten Vorschrift.

Sie constatirten, dass das Metallpaar langsam Wasser zersetzt, was übrigens schon viel früher von Buff[1]) an zusammengehämmerter Zink- und Kupferfolie beobachtet worden war. Die Einwirkung auf Wasser erfolgt übrigens ausserordentlich langsam.[2])

Sie überzeugten sich ferner davon, dass die Wirkung völlig ausbleibt, sowie zwischen den Metallen eine noch so dünne Schicht Wasser ist; diese widersteht dem Strom. Die richtigste Erklärung, die sie einmal geben, ist wohl die Annahme, dass die Dissociationstension des Wassers durch das Hinzutreten der Spannung zwischen Metallen vermehrt wird.[3])

---

[1]) Ber. 1872, 299. [2]) Das. 1878, 400. [3]) Das. 1872, 337.

Eine spätere Beobachtung über die Occlusion des Wasserstoffs in dem negativen Metall (Cu) führt sie dann zu der Auffassung, dass die Wirkung auf die Berührung zwischen dem Kupfer und dem darauf condensirten Wasserstoff zurückzuführen sei.

Sie konnten bemerken, dass die Wirkung in der Nähe des Kupfers eintritt.[1]) Daraus schliessend identificirten sie später den *status nascens* mit dem Zustand des occludirten Wasserstoffs, da ja immer beim Reduciren mit nascentem Wasserstoff Metalle zugegen seien.[2]) Diese Ansicht ist wohl irrig, denn der status nascens des Wasserstoffs äussert sich auch in der Berührung gasförmiger Wasserstoffmoleküle mit gasförmigen Chlormolekülen, wenn die Atome durch Sonnenlicht gelockert werden.

Dem widersprechen auch meine Beobachtungen an dem Metallpaare Al(Hg). Das Quecksilber occludirt den Wasserstoff ca. 10^{14} Mal weniger als Kupfer[3]), und dieses absorbirt schon eine praktisch völlig zu vernachlässigende Menge. Trotzdem ist die Reductionskraft des activirten Aluminiums sehr viel grösser.

Als Reductionsmittel ist das Kupferzinkpaar nur von Gladstone und Tribe[4]) und von Thorpe[5]) gegen Nitrate und Chlorate, Ferricyankali, schweflige und arsenige Säure, Oxyde des Stickstoffs[6]), Indigo und Nitrobenzol angewendet worden.

Nitrobenzol wurde ausschliesslich zu Anilin reducirt. Aus der Reduction der Nitrate mit Kupferzinkpaar ergab sich eine bequeme Bestimmungsmethode derselben.

Sehr ausführlich dagegen wurde die Wirkung auf die Halogenderivate der fetten Kohlenwasserstoffe untersucht, und hier liegt eine sehr grosse Menge interessanter Resultate vor.

Diese Reaction verläuft bei Ausschluss von Wasser und Alkohol so, dass Zinkalkyle neben Zinkjodid und Olefinen entstehen.[7]) Dies ergab eine neue bequeme Darstellungsweise der Frankland'schen Organometalle, nebenbei eine Vorschrift

---

[1]) Ber. 1872, 337. [2]) Das. 1878, 1265; 1879, 389.
[3]) Siehe Ostwald, Allg. Chem. 2a, 904.
[4]) Ber. 1878, 1265. [5]) Das. 1873, 270. [6]) Das. 1883, 2489.
[7]) Das. 1873, 200, 453, 1153, 1550 u. s. w.

zur Rückgewinnung von Jod aus jodhaltigen organischen Rückständen.[1])

Nun folgte eine lange Reihe von Untersuchungen über diesen Gegenstand von denselben Autoren. Im Verlauf dieser Arbeiten zeigte sich, dass das Kupferzinkpaar bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser schon bei viel niedrigerer Temperatur das Halogen (und zwar am besten das Jod aus Jodalkylen) durch Wasserstoff einfach substituirt.[2]) Daraus ergab sich eine einfache Darstellungsweise der Paraffinkohlenwasserstoffe, welche für die Laboratoriumspraxis grossen Werth besitzt.

Als Nebenprodukte treten, wenn Alkohol mit dem Jodid gemischt ist, Alkoholate des Zinks, resp. deren Doppelverbindungen mit Zinkjodid auf, mit Wasser natürlich analog Zinkhydroxyd und Zinkjodid.

Jodallyl, das schon durch Zink allein zersetzt wird, lieferte mit dem Paar polymeres Allylen $n(C_3H_4)$ und Diallyl $(C_3H_5)_2$. Bei Gegenwart von Wasser verlief die Reaction zu stürmisch.[3])

Chloroform wird dagegen nur bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser angegriffen und dann in Methan und etwas Acetylen verwandelt.[4])

Also die Wirkung ist beim Kupferzinkpaar sehr von der Zersetzlichkeit der Substanz abhängig.

Gelegentlich kommen nun Gladstone und Tribe auch auf das Aluminium, das sie jedoch nicht in Form eines Metallpaares verwandten, denn ihr Zweck war hier mehr die Zersetzung von Alkylhaloïden und Alkoholen durch Aluminium.

Das Aluminium hat in jeder Beziehung einen ganz eigenthümlichen chemischen Charakter.

Gladstone und Tribe fanden ein auffallendes Verhalten. Aluminium zersetzt nämlich das Wasser schon völlig in 30—80 Minuten (— immer noch langsam gegen das „activirte“ Aluminium —), sowie etwas Aluminiumchlorid zugegen ist.[5]) Es wird viel Wasserstoff frei und es hinterbleiben Haloïd und Oxyd. Aehnlich wirkt reines Zink bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, nicht aber mit Zinkchlorid. Auch diese Vorgänge sind heute erklärlich.

---

[1]) Ber. 1883, 2488. [2]) Das. 1873, 1153. [3]) Das. S. 1550.
[4]) Das. 1875, 549. [5]) Das. 1875, 830.

Das Aluminiumchlorid wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, beim Erwärmen mit Wasser giebt es sogar sein gesammtes Chlor als HCl ab und scheidet sich als Hydroxyd aus. Ist nun reines Aluminiummetall zugegen, so treibt dieses in Folge seines höheren Lösungsdruckes und unterstützt von der Anziehung der nun reichlich vorhandenen Chlorionen den Wasserstoff aus und würde selbst die Ladung der letzteren compensiren, wenn nicht das nun wieder entstandene Chlorid weiter hydrolytisch zerlegt und von neuem Aluminiumhydroxyd sich ausscheiden würde, bis das gesammte Aluminium durch die Flüssigkeit gewandert und die äquivalente Menge Wasser zerlegt ist.

Aehnlich erklärt sich wohl auch die kürzlich von Schuyten [1]) erörterte Wasserzersetzung durch Aluminium bei Gegenwart von wenig Kaliumpermanganat.

Es häufen sich derartige Beobachtungen in der neusten Literatur.

Die Verwandtschaft des Aluminiums zu Hydroxyl und ähnlichen Gruppen ist ausserordentlich gross und äussert sich nicht nur dem Wasser gegenüber, sondern auch Alkoholen und selbst Aethern gegenüber.[2]) Alkohole entwickeln mit Aluminium bei Gegenwart seiner Haloïde Wasserstoff. Es entstehen dabei die Aluminiumalkoholate oder deren Doppelverbindungen mit den Haloïden.

Aus dem so entstandenen Gemisch von Aluminiumäthylat und seiner Doppelverbindung mit Jodid z. B. konnten Gladstone und Tribe[3]) das Aluminiumäthylat isoliren und entdeckten die eigenthümliche Eigenschaft desselben, dass es im Vacuum destillirbar ist.

In der weiteren Verfolgung dieser Reactionen constatirten dieselben Forscher[4]), dass das Aluminium bei Gegenwart von Haloïden auch Aether zerlegt, indem es die Oxyäthylgruppe der Aether an sich reisst und die Reste zu Paraffinkohlenwasserstoff vereinigt.

Mit all diesen Beobachtungen steht jedenfalls die Beobachtung von Hartmann und Gattermann[5]), dass das

---

[1]) Chem. Zeitg. 1896, 129.
[2]) Ber. 1876, 74. [3]) Das. S. 74. [4]) Das. S. 1134.
[5]) Das. 1892, 3531.

Aluminiumchlorid besonders leicht verseifend auf Ester wirkt, im Zusammenhang.

Die chemischen Eigenschaften activirter Metalle haben Gladstone und Tribe also fast ausschliesslich am Kupferzinkpaar studirt. Sonst existirt in der Literatur eine Unzahl einzelner kleiner Beobachtungen über das chemische Verhalten von „Legirungen“ und „Amalgamen“ theils älteren Datums, zeitlich vor den Gladston'schen Publicationen, theils aus neuerer und neuester Zeit. Auch aus der reichen Literatur über Platin- und Palladiumwasserstoff fällt manches in dieses Gebiet herein.

In dem Verhalten des Aluminiumcarbürs[1]) scheint doch auch eine Activirungserscheinung vorzuliegen. Es zersetzt das Wasser sehr heftig. Dies thun zwar die wahren Acetylenverbindungen der alkalischen Erdmetalle auch, doch tritt in dieser Combination Al(C) die Menge des Kohlenstoffs (des activirenden Bestandtheils), wie zu erwarten, sehr zurück gegen das Aluminium.

Dieses Aluminiumcarbür besteht aus $25\,^0/_0$ Kohlenstoff und $75\,^0/_0$ Aluminium.

Eine interessante Bestätigung der hier entwickelten Anschauungen ist vielleicht auch in den Beobachtungen von O. Löw[2]) über das Zinkamalgam und das daraus gewonnene Wasserstoffamalgam, welches später von Walz[3]) als ein Metallschaum aufgefasst wird, enthalten.

Das Zinkamalgam, als Amalgam eine wirkliche Legirung, bildet mit luftfreiem Wasser erst beim Durchschütteln langsam Zinkhydroxyd, energischer auf Zusatz einer Spur Platinchloridlösung. Dabei entsteht also stellenweise platinirtes Zink neben amalgamirtem oder selbst Zn(Hg, Pt). Löw giebt an, dass Salzsäure nicht entfernt die Wirkung habe wie Platinchlorid; also eine auffallende Activirungserscheinung.

Noch auffallender ist das bei dieser Gelegenheit gewonnene „Hydrogeniumamalgam“: eine metallglänzende Masse von Butterconsistenz, die sich sehr langsam, im Verlauf vieler Tage erst, mit Wasser und Säuren zersetzt. An die Luft gebracht,

---

[1]) Compt. rend. 119, 16.
[2]) JB. f. Chem. 1870, 205. [3]) Das. S. 378.

bläht es sich auf und bildet mit Hydroxyl aus der Luftfeuchtigkeit Wasser, besonders bei schwachem Erhitzen oder in Berührung mit Platin.

Es ist hier also eine Zerlegung des Wassers durch „activirten Wasserstoff“ anzunehmen, wie bei Palladiumwasserstoff.

Nach der in Abschnitt 2 gegebenen Erklärung muss auch der activirte Wasserstoff unter höherem Lösungsdruck stehen, als der normale im Wasser, somit also das Wasser zersetzen.

Ostwald[1]) weist gelegentlich der Erörterung der electrochemischen Stellung des Wasserstoffs in kurzer Notiz auf die Bedeutung der katalytischen Wirkung des Platins oder Palladiums hin.

John Ball[2]) empfiehlt zur Beschleunigung der Gasentwicklung bei der Darstellung von Wasserstoff den Zusatz einiger Tropfen Kobaltnitrat zur Säure, wodurch die Gasentwicklung wie durch Platinchlorid beträchtlich verstärkt werde. Aehnlich wirken Nickelsalze.

Ein öfters angewandtes Reductionsmittel ist das platinirte Magnesium.[3]) Es besitzt eine bedeutende Reductionskraft. Mit seiner Hülfe ist es vor kurzem Lieben[4]) gelungen, den pflanzenphysiologisch höchst interessanten Process der Reduction von Kohlensäure zu Aldehyd durchzuführen. In dieser Abhandlung fand ich den ersten Reductionsversuch (zum gleichen Zwecke, wie oben) mittelst amalgamirten Aluminiums, und dieser Versuch war ebenfalls erfolgreich.

Die ganz hervorragende Activität des „Aluminiumamalgams“ gegen Sauerstoff tritt übrigens schon sehr lange vorher und bis in die neueste Zeit hinein immer wieder als eine neuentdeckte unerklärte „merkwürdige“ Eigenschaft in kleinen Notizen auf.

Schon Tissier[5]) hat im Jahre 1859 die Activität des schon früher von Joule[6]) und von Cailletet[7]) electrolytisch

---

1) Allgem. Chem. 2a, 905.
2) Chem. News 68, 184, s. auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 34, 449.
3) Ballo, Ber. 16, 694.
4) Wien. Mon. 16, 211.
5) Compt. rend. 49, 54.
6) Chem. Soc. 1, 378.
7) Compt. rend. 1857.

dargestellten „Amalgams“ beobachtet. Er selbst gewinnt es durch Anätzen von Aluminium mit Aetzkali und Eintauchen („mouiller“) in Quecksilber. Er fand, dass das so präparirte Aluminium zu einem weniger edlen Metall gemacht wird, an der Luft Thonerde bildet, von Salpetersäure energisch angegriffen wird und Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

Cossa[1]) stellte es direct durch Erwärmen von Aluminium mit Quecksilber im Kohlensäurestrom her und fand die gleichen Eigenschaften. Er gab zuerst die Absicht kund, die Reaction mit Alkyljodüren untersuchen zu wollen, und es als Quelle nascirenden Wasserstoffs zu verwenden. Von dieser Publication nehmen Gladstone und Tribe keine Notiz.

Casamayor[2]) dehnt die gleichen Untersuchungen auf das Eisen aus. Seine Versuche zeigen schon, dass das Eisen zur Activirung mittelst Quecksilber nicht geeignet ist, weil das Qecksilber (gleichgültig ob chemisch oder electrolytisch niedergeschlagen) in das Eisen eindringt.

Dieses wirkliche Amalgam wird dann wie Zinkamalgam sogar von Säuren schwerer als das reine Metall gelöst.

Immer kehren nun ähnliche Beobachtungen wieder.

Henze[3]) findet, dass Aluminium, mit Quecksilber und feuchtem Leder gerieben, schnell Hydroxyd bildet. Er erklärt diese Erscheinung als die Zersetzung des auf den Metallen condensirten Wassers durch das galvanische Element Aluminium-Quecksilber-Wasser und kommt damit der Wahrheit wohl sehr nahe. Er findet ferner, dass auch Silber oder Zinn die Bildung von Hydroxydfäden hervorrufen.

Krouchkoll[4]) beschreibt die gleichen Beobachtungen am Aluminium und erwähnt ebenfalls, dass das amalgamirte Eisen sehr träge ist gegen das amalgamirte Aluminium.

Baille und Féry[5]) amalgamiren Aluminium, indem sie Aluminium auf den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzen und dieses auftragen. So gewinnen sie ein richtiges Amalgam Al_2Hg_3. (Bei der geringen Löslichkeit von Quecksilber in Aluminium bedarf diese Angabe jedenfalls einer Nachprüfung.)

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870, 380, 440.
[2]) JB. f. Chem. 1876, 281; Am. Chemist 6, 450.
[3]) Ber. 11, 671; Dingl. Polyt. Journ. 1878.
[4]) Ber. 17, Ref. 162. [5]) Das. 22, Ref. 539.

Zugefügtes Blei entreisst diesem Amalgam das Quecksilber schnell und vollständig und lässt Aluminium zurück.

Auch hier werden alle alten Erfahrungen als neu beschrieben.

Selbst in neuester Zeit kehren die gleichen Entdeckungen öfters wieder.

E. O. Erdmann[1]) theilt als neue Erfahrung mit, dass gereinigtes Aluminium mit Quecksilber in Berührung an der Luft fadenförmige Auswüchse von $Al_2(OH)_6$ bildet und erklärt dies kurzweg wieder mittelst des alten Begriffs „galvanisches Element“. Kurze Notizen von Jehn[2]), sowie Mylius und Rose[3]) betreffen denselben Gegenstand.

Hierher gehört ferner eine Notiz über Versuche, welche das Marinedepartement der Vereinigten Staaten über die Haltbarkeit von Aluminiumplatten gegen Seewasser angestellt hat.[4]) Es stellte sich heraus, dass sowohl „reines“ Aluminium, wie reine Legirungen im Seewasser unbrauchbar sind.

Diese Thatsache macht selbst der Versuch der französischen Regirung mit dem ersten Torpedoboot aus Aluminium[5]) nicht zweifelhaft, denn hierbei handelte es sich um reines Aluminium, welches dem Wasser eine relativ immerhin noch kleine Oberfläche darbot, so dass die Corrosionswirkung sich nur langsam äussern wird. Würde man eine auch nur geringe Menge von Quecksilberchlorid in der Nähe des Schiffsrumpfes zur Lösung bringen, so würde in kurzer Zeit die Aluminiumwandung chemisch durchbohrt sein.

Ob bei den Versuchen des amerikanischen Marinedepartements wirklich chemisch reines Aluminium verwendet wurde, ist nicht aus der Notiz zu ersehen. Aber auch solches wird ja durch Chloride angegriffen.

Die „Legirungen“ enthielten nur 6 % Kupfer, also in der Oberfläche wenigstens eine activirte Schicht. Die relativ geringe Oberfläche und die wenig activirende Kraft des Kupfers erklären die langsame Corrosion.

Es erscheint überhaupt die Frage, ob man passende widerstandsfähige Legirungen des Aluminiums finden wird, ziemlich

---

[1]) Wied. Ann. 48, 750; Ber. 26, Ref. 139.

[2]) Archiv f. Pharmacie.

[3]) Zeitschr. f. Instr. 1893, März.

[4]) Siehe „Prometheus“ 1895, 254 u. 557.

[5]) Das. S. 103.

aussichtslos, denn Aluminium verlangt eine grosse Menge beigemengten Schwermetalles zu seinem Schutz, wodurch der Hauptvortheil der Leichtigkeit illusorisch würde. Zudem hat Aluminium eine geringe Löslichkeit anderen Metallen gegenüber.

Die letzten fünf Notizen sind ebenfalls als überraschende Erscheinungen mitgetheilt. Trotzdem ist es einigermassen begreiflich, dass den Autoren die vorhergehende Literatur unbekannt geblieben ist, denn diese Activirungserscheinungen haben ihres bisher unverständlichen inneren Zusammenhangs wegen bis heute noch nicht den Weg in die Lehr- und Handbücher gefunden.

So wurde auch mir erst nach dem Erscheinen meiner ersten Mittheilung in Gemeinschaft mit L. Kaufmann durch die Reclamation von Cohen und Ormandy[1]) eine Notiz dieser Autoren[2]) bekannt, welche völlig in den Blättern der British Association vergraben lag und in keiner deutschen referirenden Zeitschrift wiedergegeben war. In wenigen Zeilen theilen dort die Autoren, ebenfalls ohne Rückbeziehung auf die voraufgegangene Literatur mit, dass sie mittelst amalgamirten Aluminiums und Wasser Reductionsversuche an Nitrobenzol (zu Anilin) und Stickstoffsäuren ausgeführt und darauf eine Bestimmungsmethode der Nitrate und Nitrite begründet haben. Diese ist völlig analog der Methode von Gladstone und Tribe (a. a. O.) mittelst des Kupferzinkpaares.

Die Untersuchungen, deren Zweck die praktische Verwerthbarkeit der Aluminiumlegirungen ist, sind zahlreich. In den Publicationen dieser Art sind ebenfalls die interessantesten Beispiele von Activirungserscheinungen zu finden.

Derartige Beobachtungen hat Riche[3]) an den Legirungen von Aluminium mit Zinn gemacht. Diese Legirungen sind völlig unbeständig gegen Feuchtigkeit der Luft oder Wasser, das Aluminium wird energisch in Hydroxyd verwandelt. Riche verwendet auch diese durch Zusammenschmelzen gewonnene Legirung zur Reduction in neutraler Lösung.

---

[1]) Ber. 28, 1505.

[2]) Verhandlungen der British Association v. J. 1889, 550 u. Chem. Soc. 1890, 811; s. auch Ber. 28, 1983.

[3]) Centr. 1895, 321.

Die brauchbarste Vorschrift zur Herstellung des amalgamirten Aluminiums hat Neesen[1]) zu dem speciellen Zweck der galvanischen Ueberziehung von Aluminiumgegenständen mit anderen Metallen ausgearbeitet. Diese kam uns sehr zu statten. Für besondere Zwecke habe ich jedoch etwas andere Verfahren empfohlen (s. unten).

Neesen verwendet zum „Amalgamiren“ verdünnte, wässrige Quecksilberchloridlösung, die er auf die vorher mit Kalilauge angeätzten Aluminiumgegenstände einwirken lässt. War die Anätzung sehr gleichmässig, so bedeckt sich die Aluminiumfläche, wenn die Lösung genügend lange eingewirkt hat, mit einem gleichmässigen Quecksilberüberzug, welcher einige Zeit das Aluminium schützt. Innerhalb dieser Zeit muss dann das andere Metall aufgebracht werden. Aetzt man dagegen nur flüchtig an und trägt nur wenig Quecksilber auf, so entsteht die enorm active Masse, die man zu vielerlei Reactionen im Laboratorium verwenden kann. Auch Neesen bezieht sich nicht auf die voraufgegangene Literatur.

Auf die besonders werthvollen Eigenschaften des amalgamirten Aluminiums für die Reduction in neutraler Lösung habe ich in Gemeinschaft mit L. Kaufmann zuerst hingewiesen und ein prakticables Reductionsverfahren inzwischen etwas ausgearbeitet.

Im speciellen Theil möchte ich eine Uebersicht über die Verwendbarkeit des Verfahrens zusammenstellen.

Einiges über Reduction in neutraler Lösung.

Mehr und mehr macht sich das Bedürfniss eines neutralen Reductionsmittels geltend.

Die bisherigen Reductionsmittel, welche nascenten Wasserstoff als wirksames Agens zu liefern haben, bedingen mehr oder minder die Acidität oder Alkalinität der Reactionsflüssigkeit. Wo dies keine Nachtheile oder geradezu Vorteile bringt, wird man natürlich niemals über die altbewährten Mittel

[1]) Sitzungsberichte der Physikal. Gesellsch. Berlin 1893, Sitzung v. 1. December; vergl. auch Dennstedt, Centr. 1894, 848.

hinausgehen. Dass jedoch die kleinen Unvollkommenheiten der Methoden oft sehr bequeme Wege zu werthvollen Substanzen und Reactionen verschliessen können, zeigt schon das drastische Beispiel, wie vor Kurzem Bamberger[1]) und Wohl[2]) in der wissenschaftlich und technisch so gründlich durchgearbeiteten Reduction der Nitroverbindungen auf völlig neue Resultate gestossen sind, indem sie durch die Anwendung neutraler Reductionsverfahren einen Weg zum β-Phenylhydroxylamin und seinen Derivaten eröffneten.

Das Gebiet, welches durch Einführung eines völlig neutralen Reductionsmittels zugänglich wird, ist selbstverständlich ein ausserordentlich grosses und so vielseitig, dass man nicht ohne Weiteres einen Plan zu seiner Durchforschung entwerfen kann.

Schon der kleinen Unbequemlichkeiten wegen, welche die Acidität oder Alkalinität der Reactionsflüssigkeit hervorrufen kann (— wie die Bildung von Salzen oder Doppelsalzen bei der Reduction von Nitrobenzol zu Anilin etc. —) suchte man mit den gewöhnlichen, bisherigen Mitteln einem neutralen Verfahren möglichst nahe zu kommen.

So wird im Grossen Nitrobenzol durch Eisenfeile mit wenig Essigsäure zu Anilin reducirt und das Anilin direct als freie Base gewonnen. Wo jedoch möglichste Neutralität eine Grundbedingung des Gelingens bildet, hat man sich noch anders zu helfen gesucht.

Bekannt genug sind in dieser Hinsicht die Laboratoriumsmethoden zur Abschwächung der Acidität oder Alkalinität.

Eine Abschwächung der Acidität ist schon durch den Zusatz von Natriumacetat zu stark sauren Reductionsflüssigkeiten zu erreichen, wodurch an Stelle freier Mineralsäure die schwächere Essigsäure tritt.

Mit Natriumamalgam lassen sich ähnliche Wirkungen wie mit neutralen Reductionsmitteln erzielen, wenn durch fortwährenden Zufluss von Säure die Reactionsflüssigkeit stets schwach sauer oder annähernd neutral gehalten wird. Dieses Verfahren ermöglichte ja Emil Fischer[3]) die Reduction gewisser Säuren

---

[1]) Ber. 27, 1347, 1548; 28, 245.

[2]) Das. 27, 1432, 1815.

[3]) Das. 22, 2204; 23, 373.

der Zuckergruppe zu Zuckern, W. Wislicenus[1]) die Reduction von Oxalessigester zu Aepfelsäureester, und von Phloroglucin zu Phloroglucit u. s. f. Durch ein ähnliches Verfahren erzielte A. v. Baeyer besondere Erfolge. Durch Reduction mit Natriumamalgam unter stetigem Einleiten eines Kohlensäurestromes gelangte er zum Chinit.[2]) Ebenso ist der Erfolg von Baeyer's grosser Arbeit über die Reduction der Phtalsäuren[3]) zum Theil auf die elegante Ausarbeitung des indifferenten Reductionsverfahrens zurückzuführen. Das dabei auftretende Natriumbicarbonat ist allerdings noch keine ganz indifferente Substanz. Derartige Verfahren können daher immer noch nicht störende Nebenwirkungen ausschliessen. Dies macht sich bei besonders empfindlichen Substanzen, wie solche sich bei physiologischen Processen bethätigen, oder auch nur z. B. bei leicht verseifbaren Estern, Säureamiden, Säureaniliden[4]) und unzähligen anderen geltend. Desshalb hat man auch schon zu anderen Mitteln gegriffen, abgesehen von zufällig brauchbaren reinen „Umsetzungsreductionen". Brauchbare neutrale Reductionsmittel sind natürlich alle diejenigen Substanzen, die leicht oxydirbar sind und neutrale Oxydationsproducte geben.

Gute Dienste haben z. B. schon manchmal solche Metalle geleistet, die in feinvertheiltem Zustand bei Gegenwart leicht reducirbarer Substanzen Wasser zersetzen, also nascenten Wasserstoff liefern, und deren Oxyde gleichzeitig einigermaassen indifferent sind.

So hat schon Kremer[5]) Zinkstaub mit Wasser zur Reduction von Nitrobenzol zu Anilin mit bestem Erfolg verwendet. W. v. Miller[6]) machte hiervon zur Reduction eines Azofarbstoffs Gebrauch. Kremer hat bei dieser Reaction, die er langsam unter Kochen verlaufen liess, das Phenylhydroxylamin erklärlicher Weise übersehen.

Erst Bamberger und Wohl (a. a. O.) ist es durch das gleiche Mittel gelungen, diese Substanz zu fassen. Bamberger übergiesst einfach Nitrobenzol mit siedendem Wasser und giebt

---

[1]) Ber. 24, 3416; 25, 2448; 27, 357. [2]) Das. 25, 1038.
[3]) Ann. Chem. 251, 290.
[4]) Siehe z. B. Nietzki, Ber. 17, 343.
[5]) Jahresb. f. Chem. 1868, 410.
[6]) Ber. 13, 268.

Zinkstaub hinzu. Dass diese Methode je nach der Beschaffenheit des Zinkstaubes ausserordentlich launenhaft ist und sehr schwankende Ausbeuten ergiebt, giebt Bamberger[1]) selbst schon an. Er führt dies wesentlich auf die physikalische Beschaffenheit des Zinkstaubes zurück.

Es sieht aus, als ob hier gerade wieder eine Activirungserscheinung von Einfluss sei. Kremer (a. a. O.) wenigstens hatte den rohen Zinkstaub verwendet, wie er von der Zinkbereitung als erstes Destillat herrührt. Dieser enthält ja genügende Quantitäten activirender Metalle und besteht zu etwa 95 % aus Zink. Je reineres Zink, desto trägere Reaction. Wohl[2]) empfiehlt einige vorteilhafte Zusätze, die sich besonders gut bewähren, nämlich den Zusatz von Alkohol, der eine bessere Berührung zwischen Substanz und Zinkstaub, und Neutralsalze, die die Doppelsalzbildung des Zinkhydroxyds bezwecken sollen (s. besonders Patentschrift D. R. P. 84138 [1895]).

Bei dieser Gelegenheit giebt Wohl auch eine Erklärung für den technischen Reductionsprocess mittelst Eisen und wenig Salzsäure, die wesentlich darauf hinausläuft, dass das feinvertheilte, feuchte Metall das unmittelbar reducirende Agens ist.

Eisen enthält häufig activirende Beimengungen (C u. s. w.)

Ueber Reductionsvorgänge in neutralen Salzlösungen hat C. Kippenberger[3]) seine Erfahrungen und Ansichten, veranlasst durch meine Publication (a. a. O.) (Ber. 28, 1323) mitgetheilt. Er benutzt die neutral verlaufende Umsetzung von Metallen mit ihren verdünnten Salzlösungen, wobei der Effect auf die Zersetzung des Lösungswassers hinauskommt. Seine Absicht geht vor Allem auf die Nachahmung neutraler Reductionsvorgänge der Physiologie.

Im vorigen Kapitel habe ich bereits die Angaben von Cossa, Cohen und Ormandy, John Ball, Riche, Ballo, Lieben über beabsichtigte, resp. ausgeführte Reduction in neutraler Lösung erwähnt.

---

[1]) Ber. 27, 1548. Es findet sich hier keine Bemerkung, dass etwa der Zinkstaub erst durch Behandeln mit Säure bis zur deutlichen Wasserstoffentwicklung von Oxyd und basischem Carbonat befreit wurde.

[2]) Ber. 27, 1433.

[3]) Chem. Zeit. 1895, 2085.

Da nun in dem activirten Aluminium in der That ein für viele Zwecke höchst brauchbares neutrales Reductionsmittel gewonnen ist, so habe ich seit längerer Zeit Versuche angestellt, zunächst die Reductionsmethode und ihre Grenze der Anwendbarkeit festzustellen, sowie mittelst ihrer neue Reactionen aufzufinden. In diesen Versuchen bin ich leider durch zweimaligen Domicilwechsel in kurzer Zeit und anderweitige Arbeiten erheblich gestört worden, so dass ich im folgenden Kapitel einstweilen nur eine Uebersicht über die Anwendbarkeit des activirten Aluminiums Al(Hg) zu geben beabsichtige und einzelne Kapitel in besonderen Mittheilungen behandeln möchte.

Specieller Theil.

Das activirte Aluminium und seine Anwendungen.

Das Aluminium wird am besten durch Quecksilber activirt. Die Eigenschaften dieses Metallpaares sind aus dem allgemeinen Theil dieser Arbeit zur Genüge bekannt. Es ist in jeder Beziehung die vortheilhafteste Metallcombination dieser Art.

Mit L. Kaufmann zusammen habe ich[1]) den quantitativ-analytischen Nachweis geliefert, dass eine äusserst geringe Menge von Quecksilber eine unverhältnissmässig grosse Masse von Aluminium katalytisch zu der Reaction

$$Al + 3\,HOH = Al(OH)_3 + 3\,H$$

veranlasst, dass also nicht etwa Aluminiumamalgam die Wasserzersetzung hervorruft.

Wir präparirten kleine Stückchen von Aluminiumblech und brachten sie im Eudiometer mit Wasser zur Umsetzung. Nach Beendigung der Reaction hatte sich das Aluminium in Form des flockigen, leichtlöslichen Hydroxydes abgesetzt. Zur Trennung vom Quecksilber wurde es sofort in Salzsäure gelöst, dann umgefällt und als Al_2O_3 gewogen. Beim Lösen in der Säure wurde keine Wasserstoffentwicklung mehr beobachtet, wodurch die Abwesenheit noch unveränderter Metallpartikelchen sichergestellt war.

---

[1]) Ber. 28, 1324.

Das gefundene, auf Normalverhältnisse reducirte Volum des entwickelten Wasserstoffs entsprach völlig demjenigen, welches aus dem erhaltenen Al_2O_3 nach obiger Gleichung zu berechnen war:

	Berechnet:	Gefunden:			
I.	38,7 Ccm.	37,3 Ccm.	Wasserstoffgas bei 0°	und 760 Mm.	Druck.
II.	28,1 „	28,2 „	„ „ 0°	„ 760 „	„

Die Umsetzung war also vollständig nach der obigen Gleichung, obwohl nur äusserst wenig Quecksilber auf das Blech gebracht worden war. Die Menge des gewonnenen Quecksilbersulfids war zu gering um genaue analytische Zahlen angeben zu können. Es stand etwa das Qecksilber zum Aluminium in einem Mengenverhältniss, das sich atomistisch wie 1 Hg : 45 Al verhielt.

Es wurde ferner constatirt, dass das activirte Metall, das ja fast alkalimetallähnliche Eigenschaften hat und nach Gladstone und Tribe's Erfahrungen bei Gegenwart von etwas Halogen schon in unactivirtem Zustand Alkohole und Aether zersetzt, allein (d. h. ohne Halogengegenwart) dies nicht thut. Dagegen reagirt es selbst schon mit den geringsten Spuren in Alkohol oder Aether gelösten Wassers. Es giebt daher ein Mittel zur völligen Entwässerung solcher Flüssigkeiten ab. Durch die Claus'sche Reaction[1]), u. A., war nach dem Aufhören der Reaction im Alkohol kein Wasser mehr nachweisbar.

Später fand ich jedoch, dass bei Gegenwart sehr leicht reducirbarer Substanzen (wie die Ester der Stickstoffsäuren, auch Nitrobenzol und gewisser Oxydationsmittel), wenn der Wasservorrath erschöpft ist, auch der Alkohol durch activirtes Aluminium zur Reaction herangezogen wird.[2]) Die sauerstoffhaltigen Substanzen lockern gewissermassen erst die Wasserstoffatome des Alkohols und das activirte Aluminium unterstützt sie mit seiner Verwandtschaft zu Oxäthyl, z. B.

$$\begin{array}{l} N \begin{cases} O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \\ O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \\ OC_5H_{11} \end{cases} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \end{array} \begin{array}{|l} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array} \; Al_2$$

[1]) Ber. 10, 927. [2]) Das. 28, 1985.

Es müsste danach Aluminiumäthylat entstehen. Es wurde auch einmal eine solche in Alkohol lösliche Substanz, die auf Zusatz von Wasser Aluminiumhydroxyd abscheidet, erhalten.

Meist scheinen jedoch Zwischenkörper zu entstehen, in welchen theils Oxyäthylgruppen, theils Hydroxyle oder Säurereste (etwa durch Oxydation des Alkohols entstanden) das Aluminium absättigen, denn es konnte aus dem Rückstand kein reines Aethylat nach Gladstone und Tribe's Angabe herausdestillirt werden. Trotzdem setzte sich der Rückstand mit Wasser beim Erwärmen sehr deutlich zu Hydroxyd und Alkohol um.

Ich erwähne diese Erscheinungen blos, weil sich daraus ein neutrales Reductionsverfahren (vielleicht auch neue synthetische Reactionen) unter völligem Ausschluss von Wasser construiren lässt.

Als meine erste Publication (a. a. O.) bei der Redaction der Berichte eingelaufen war[1]), erschien eine Mittheilung von Cornelius Radziewanowski[2]), die einen Gegenstand behandelte, wie ich ihn eben zu bearbeiten im Begriffe war.

Radziewanowski modificirt die Friedel-Craffts'sche Synthese in einfacher Weise, indem er statt des fertig gebildeten Aluminiumchlorids metallisches Aluminium mit Quecksilberchlorid verwandte.

Die Ingredienzien reagiren schon in trocknem, feingemischtem Zustand, beim Erhitzen unter Feuererscheinung. Es entsteht Quecksilber und Aluminiumchlorid. Die Umsetzung verläuft unter Benzol ruhig und führt bei Gegenwart von Alkylhaloïden etc. direct zu der bekannten Synthese.

Die Verwendung von activirtem Aluminium bedeutet eine weitere Vereinfachung der Methode.

Auch Hirst und Cohen[3]) haben in diesem Sinne inzwischen die Condensation von Benzylchlorid und Chloroform mit Benzol ausgeführt.

---

[1]) Längere Zeit vorher hatte ich das Verfahren schon dem Patentamt des D.R. mitgetheilt. Das Patentgesuch wurde jedoch unter Hinweis auf die Reclamation von Cohen und Ormandy (Ber. 28, 1505) bezüglich ihrer allgemein unbekannt gebliebenen Notiz in den Blättern der British Association abschlägig beschieden.

[2]) Ber. 28, 1135.

[3]) Chem. News 72, 57. Centralbl. 1895, 532.

Es lag nahe, auf die Umsetzung zwischen metallischem Aluminium und Quecksilberchlorid bei Abwesenheit von Wasser eine höchst einfache Darstellungsweise des wasserfreien Aluminiumchlorids zu begründen.

Ich brachte daher absolut-alkoholische und absolut-ätherische Lösungen von Quecksilberchlorid, später einfach dieses direct unter absolutem Alkohol oder Aether zur Umsetzung mit Aluminium und versuchte aus dem Rückstand nach Abdestilliren der Flüssigkeiten durch Sublimiren aus dem Oelbad bei 200°—250° das Aluminiumchlorid vom Quecksilber zu trennen. Das erstere beginnt bei 180° zu sublimiren.

Auf diese Weise kam jedoch nur wenig zum Vorschein, besonders wenn alkoholisches Quecksilberchlorid verwendet worden war. Etwas mehr dagegen aus Aether.

Hier konnte auch mehr Aluminiumchlorid aus dem Rückstand schon durch Ausziehen mit warmem Schwefelkohlenstoff gewonnen werden. Aber in beiden Fällen verblieb ein grosser Rückstand, der bei Verwendung von Alkohol sogar schleimig nach dem Verjagen des Alkohols verblieb und erst bei höherer Temperatur weiter Alkohol abgab. Der überdestillirte Alkohol enthielt immer etwas Aluminium, das sich beim Zufügen von Wasser als Hydroxyd kenntlich machte.

Es waren also in beiden Fällen Aluminiumäthylat, Aluminiumchlorid und Zwischenkörper entstanden, und dies ist nach den Beobachtungen von Gladstone und Tribe über die Zersetzung von Alkoholen und Aethern durch Aluminium bei Gegenwart von Chloriden plausibel. Wenn durch Schwefelkohlenstoff das Aluminiumchlorid ausgezogen war, so zersetzte sich der Rückstand mit warmem Wasser nicht mehr mit Salzsäureabspaltung, sondern viel ruhiger, indem er sich in schleimiges Hydroxyd umwandelte. Unter Schwefelkohlenstoff setzt sich Quecksilberchlorid mit metallischem Aluminium scheinbar nicht um. Es ist hiernach keine bequeme Darstellungsmethode des wasserfreien Aluminiumchlorids abzuleiten, so einfach der Weg auch zu sein schien.

Es war ferner von Interesse, zu untersuchen, ob das Metallpaar Al(Hg) wirklich, wie zu erwarten war, energischer, als das Gladstone und Tribe'sche Kupferzinkpaar auf Alkyl-

jodide mit oder ohne Alkohol und Wasser wirkt. Dies hat sich bestätigt. Es ist für die Darstellung der niederen Paraffinkohlenwasserstoffe noch geeigneter, als das letztere, ausgenommen freilich solche Jodide, die schon mit dem Zn(Cu) zu heftig reagiren (s. S. 37).

Isobutyljodid liefert schnell mit Al(Hg), Isobutylalkohol und etwas Wasser Isobutan. Ebenso hat sich Al(Hg) zur Darstellung von Normalbutan und Propan gegenüber Zn(Cu) als vortheilhaft erwiesen. Die Reaction verläuft hier schon bei gewöhnlicher Temperatur viel schneller vollständig, als Gladstone und Tribe[1]) am Kupferzinkpaar beobachteten, wo die Entwicklung erst nach 84 Stunden beendigt und eine Temperatur von 80° nöthig war.

Die erhöhte Reactionsfähigkeit des Aluminiums im Al(Hg) gestattet ferner die Darstellung von Aluminiumsalzen schwacher Säuren. Die Säuren, die Aluminium allein nicht angreifen, setzen sich mit activirtem Aluminium energisch um. In dieser Richtung ist die Verwerthung des activirten Aluminiums noch weiter zu untersuchen.

Gelegentliche Beobachtungen zeigen, dass selbst Alkoholwasserstoff und überhaupt „typische Wasserstoffatome“ durch activirtes Aluminium unter Umständen substituirt werden. So habe ich bei den Versuchen zur Reduction von Salzen und Estern der Säuren der Zuckergruppe als störende Nebenreaction gefunden, dass auch Hydroxylwasserstoff dem Aluminium Platz macht, sowie „Methin“-säuren (Acetessigester, Malonester und ähnliche Substanzen), ebenso ferner „Imid“-säuren (Phtalimid) Aluminiumverbindungen bilden.

Wenn auch aus solchen Verbindungen das Aluminium durch Schütteln mit Aether und verdünnter Schwefelsäure (event. Natronlauge) entfernt werden kann, so macht doch diese Salzbildung die Reduction in solchen Fällen unbequem meist wegen der Unlöslichkeit der Aluminiumverbindungen unmöglich. Ich führe dies an, weil es theils Misserfolge gewisser Reductionsversuche erklärt, sowie zur Illustration der „Activirung“ und der Grenzen der Anwendbarkeit des Al(Hg).

[1]) Ber. 1873, 1153.

Das Hydroxyd, das bei den Umsetzungen des activirten Aluminiums mit Wasser entsteht, hat die Eigenschaft, organische Stoffe in „imbibirtem“ Zustand äusserst fest aufzusaugen. Es entsteht in wässriger Lösung als sehr lästiger feinvertheilter Schlamm, von dem die Flüssigkeit nur schwer abgesaugt werden kann, etwas besser höchstens, wenn die Umsetzung in heissem Wasser vor sich gegangen ist. In alkoholischer Flüssigkeit setzt es sich schon mehr flockig und filtrirbar ab, ebenfalls besser in der Hitze als in der Kälte. Die alkoholische Flüssigkeit kann meist ganz gut abgesaugt werden. Zweimaliges kurzes Aufkochen des Hydroxydschlammes mit Alkohol liefert dann noch den Rest der imbibirten Substanz.

Am leichtesten lassen sich natürlich ätherische Lösungen absaugen, und Ausziehen mit Aether liefert die zurückgehaltene Substanz viel vollständiger.

Die im Aether entstandenen Hydroxydflocken sind an und für sich schon dichter, saugen daher nicht so auf, lassen aber den Aether schnell durch.

Eigenthümlicher Weise werden basische Stoffe durch das Hydroxyd viel fester gehalten, als saure oder neutrale. Dies zeigt sich besonders bei der Reduction des Nitrobenzols, noch mehr aber der Nitrophenole. Nach mehrmaligem Auswaschen des Hydroxydes mit Alkohol und Aether hinterbleibt im ersteren Falle eine rein weisse, pulverige Masse, die selbst, wenn sie staubtrocken ist, sehr viel Anilin beim Erhitzen abgiebt und mit russender Flamme zu Al_2O_3 verbrennt. Das weisse Pulver wird an der Luft gelb bis braun. Wenn es noch feucht auf Thon zerrieben wurde bis zu pulveriger Trockenheit, so hinterliess es nach dem Glühen immer noch blos 25 % Al_2O_3, es bestand also zu ca. 75 % noch aus Anilin. Dies führte mich zu der Annahme, dass vielleicht doch auf diese Weise Aluminate organischer Basen entstünden, da in der Lösung neben einander Aluminiumhydroxyd (in dem löslichen Zustand) und Anilin, beide gewissermassen nascent entstehen, also vielleicht

$$Al \begin{cases} ONH_3 . C_6H_5 \\ ONH_3 . C_6H_5 \\ ONH_3 . C_6H_5 \end{cases}$$

oder, weil diese blos 14% Al_2O_3 ergeben müsste, Zwischenkörper, wie z. B.

$$Al \begin{cases} ONH_2 . C_6H_5 \\ OC_2H_5 \\ OH \end{cases} .$$

Das Aluminiumhydroxyd war hierbei mit Spuren von Quecksilber durchtränkt. Um letzteres ganz auszuschliessen, bereitete ich frische Flocken von reinstem Hydroxyd, indem ich ein Stück Aluminiumblech activirte und die langen, spiessigen Fäden des beim Stehen an der Luft herauswachsenden Hydroxyds von Zeit zu Zeit abschüttelte. Diese Flocken, mit reinem Anilin (noch besser mit Phenylhydrazin oder feuchtem Methylamin) übergossen, verschwinden fast ganz und bilden eine gallertige, lösungsähnliche Flüssigkeit. Um die „unlöslichen“ Partikeln zu entfernen, wurden sie kurze Zeit mittelst einer kleinen Handcentrifuge abgesetzt. Die klare, etwas gallertige Schicht erstarrt am Glasstab zu einer trocknen, weissen Masse, die also entweder ein Aluminat des Anilins, oder aber Aluminiumhydroxyd, welches trotz der Trockenheit in Menge Anilin etc. imbibirt hält, ist, denn sie verliert auch beim Erhitzen viel Anilin und brennt längere Zeit. So auch die Masse, welche aus der gallertigen Flüssigkeit beim Aufgiessen auf einen Thonteller als schneeweisse, krystallähnliche Substanz trocken zurückbleibt. Sie röthet sich ebenfalls an der Luft und wird beim Erwärmen mit Wasser zerstört. Da jedoch diese Masse bei verschiedener Bereitung ungleiche analytische Zahlen ergab, ist nichts anderes einstweilen anzunehmen, als dass das Anilin blos imbibirt ist. Stärkere Basen werden noch fester gehalten. Diese Erscheinung werde ich weiter untersuchen.

Mit den bisherigen Bemerkungen wollte ich einige am activirten Aluminium oberflächlich beobachtete allgemeine Erscheinungen schildern.

Die grössten Vortheile des activirten Aluminiums liegen in seiner Verwendung als **neutrales** Reductionsmittel.

Bereitung des activirten Aluminiums.

Die Bereitung dieses Reductionsmittels führt man am einfachsten für gewöhnlich nach der **Neesen**'schen Methode aus. Dies beansprucht wenige Minuten. Man verwendet am besten

hierfür entweder die Abfallprodukte der Aluminiumbearbeitungsindustrie, (entölte) Aluminiumspähne oder besser den reinen „Aluminiumgries“, wie ihn die Aluminiumindustrie-Actiengesellschaft Neuhausen in der Schweiz liefert. Dieser Gries wird am besten noch mittelst eines Sieb-Satzes in mehrere Körnungen getheilt. Die feineren Körnungen sind die brauchbarsten und am reichlichsten. Die grobe Körnung oder Aluminiumblechstücke verwendet man bloss, wenn es sich um Mässigung einer sonst bei Gegenwart von wenig Wasser zu heftig verlaufenden Reaction handelt. (Die Reactionsintensität richtet sich wesentlich nach der Zersetzlichkeit der zu reducirenden Substanz.)

Der Aluminiumgries wird nun mit gewöhnlicher (ca. 10 procent.) Natronlauge angeätzt[1]), bis die Wasserstoffentwicklung beginnt heftig zu werden, die Natronlauge dreimal durch einen Wasserstrahl hinweggespült und nun zu dem noch mit Wasser bedeckten Aluminium eine kleine Menge verdünnter ca. 1 procent. Sublimatlösung gegeben. Die Quecksilberlösung soll nur einige Secunden einwirken. Nun wird wieder mehrmals mit Wasser der auftretende schwarze Schlamm weggespült, eventuell die ganzen Operationen wiederholt, dann mit Alkohol und Aether abgespült, wenn nicht gleich die Reduction bei Gegenwart von viel Wasser beginnen soll. Das Wasser haftet äusserst fest auf der präparirten Substanz, denn auch nach dem Abspülen mit Alkohol und Aether, beginnt selbst unter Petroläther eine so heftige Wasserstoff- und Wärmeentwicklung, dass der Petroläther in wallendes Sieden geräth. (In wasserfreiem Zustand lässt es sich unter Petroläther einige Zeit activ erhalten.)

Aus diesem Grunde habe ich mir später, wo es darauf ankam, das Wasser zu Anfang oder überhaupt ganz auszuschliessen, das Metallpaar auf etwas andere, eigentlich wesentlich einfachere Weise bereitet.

Absolut-alkoholische Quecksilberchloridlösung greift das Aluminium viel heftiger an als wässrige. Man kann so das Aluminium, ohne es vorher angeätzt zu haben, vorzüglich activiren. Die Sublimatlösung darf nur sehr verdünnt

[1]) Verdünnter soll die Natronlauge nicht sein, denn die Anätzung soll schnell und ungleichmässig erfolgen.

sein. Man verdünnt eine durch Schütteln von $HgCl_2$-pulver mit absolutem Alkohol bereitete Lösung auf etwa das 10-fache Volum und übergiesst damit direct den Aluminiumgries. Nach einigen Secunden spült man mit absolutem Alkohol und Aether nach. Damit hat man natürlich ein völlig wasserfreies Präparat gewonnen, welches mit Vorteil für wasserempfindliche Substanzen, wie leicht verseifbare Ester etc., zu verwenden ist. Es muss jedoch das entstandene Aluminiumchlorid vollständig weggespült sein, denn dieses wirkt stark verseifend oder allgemein destructiv. Wenn auch der Alkohol ausgeschlossen werden soll, so thut die gleichen Dienste ätherische Quecksilberchloridlösung. Diese kann etwas concentrirter angewendet werden. Aether löst viel $HgCl_2$. Bei der Verwendung richtet sich dann die Reactionsenergie nach der Wasserzufuhr.

Reductionsversuche.

Reduction der Nitrogruppe.

Das activirte Aluminium besitzt entsprechend der hohen Wärmeentwicklung bei der Umsetzung mit Wasser eine bedeutende Reductionskraft. Die Wärmeentwicklung ist so bedeutend, dass man ein Stück activirtes Aluminiumblech an der Luft nach wenigen Secunden nicht mehr zwischen den Fingern halten kann.

Bei Gegenwart leicht reducirbarer Substanzen, wie der Nitrokörper, ist die Umsetzung in der Reactionsflüssigkeit so heftig, dass man Vorsichtsmaassregeln ergreifen muss, um das Verschleudern von Flüssigkeit zu verhüten.

Lässt man die Reduction von Nitrobenzol in wässrig-alkoholischer Lösung ohne Rücksicht auf Temperaturerhöhung schnell und stürmisch verlaufen, so gewinnt man in kurzer Zeit eine alkoholische Lösung von Anilin. Ebenso bei rücksichtslosem Verfahren in Alkohol.

Die gegen Säure oder Alkali empfindlichen Zwischenprodukte dieser Reduction lassen sich leicht fassen. Wie die Reduction der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung leicht zu Azoxy- und Azoverbindungen, resp. Hydrazokörpern, die Reduction in saurer Lösung aber nur zu Aminen führt, so

liefert das Verfahren in neutraler Lösung vorwiegend Hydroxylaminkörper unter gewissen Bedingungen. Bei höherer Temperatur und langsamem Verlauf geht die Reduction allerdings weiter bis zu den Aminen. Es scheint jedoch, dass Temperatur und Intensität der Reaction weniger Einfluss besitzen als die Dauer, wie die folgenden Versuche zeigen.

Man gewinnt β-Phenylhydroxylamin, wenn man 1 Theil Nitrobenzol, in ca. 10 Thln. gewöhnlichen Alkohols gelöst, bei ca. 40°—50° mittelst $^1/_2$ Thl. amalgamirten Aluminiums vorsichtig reducirt. Nach dem Absaugen vom Hydroxyd und Verdampfen des Alkohols verbleibt ein Oel, welches nach einigem Stehen an der Luft in flacher Schaale erstarrt und aus Phenylhydroxylamin in einer Quantität, die einer Ausbeute von ca. 38 % (im Maximum, aber immer ziemlich gleich) entspricht. Das nebenher gebildete Anilin scheint grösstentheils im Aluminiumhydroxyd zurückgehalten zu werden.[1])

Weitaus glatter verläuft die Reduction in Aether. Erforderlich sind folgende Bedingungen:

Die Reaction muss schnell verlaufen, innerhalb einiger Minuten und zwar bei lebhaftem Sieden des Aethers. Es darf weder viel Wasser noch viel Alkohol zugegen sein. Alle diese Umstände leisten der Aminbildung Vorschub.

Wenn man Nitrobenzol in mindestens der zehnfachen Menge gewöhnlichen Aethers löst, dazu (dem Gewicht nach etwas weniger, als Nitrobenzol) frisch bereitetes Al(Hg) und ebenso viel Wasser giebt, so tritt leicht eine so energische Reaction ein, dass die grösste Menge des Wasserstoffs verloren geht, der Aether in schäumendes Sieden geräth und die Substanz verschleudert wird. Dagegen vollzieht sich die gewünschte Reduction in eleganter Weise ohne Bildung von Nebenprodukten, wenn man das Wasser nicht auf einmal zusetzt (sondern in etwa 3 Theilen) und in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler, sowie unter Eiskühlung von Aussen, die ätherische Lösung energisch sieden, aber nicht allzu kräftig schäumen lässt.

Die Temperatur des siedenden Aethers scheint gerade die günstigste zu sein.

---

[1]) Ber. 28, 1326.

20 bis 25 Grm. Nitrobenzol werden auf diese Weise innerhalb 5 bis 10 Minuten (höchstens) ziemlich vollständig in Phenylhydroxylamin verwandelt. Die nunmehr leicht vom Hydroxydschlamm absaugbare Lösung ist gleichzeitig durch das überschüssige Al (Hg) völlig entwässert. Nach dem Abdestilliren des Aethers und der geringen Menge Alkohol bleibt ein kaum gefärbtes Oel, welches, besonders beim Reiben mit dem Glasstab, schnell zu einer farblosen Krystallmasse, fast reinem Phenylhydroxylamin erstarrt und den reinen Geruch dieses Körpers besitzt. Nitrobenzol und Anilin sind nicht vorhanden. Die Ausbeute beträgt etwa 85%—90% der theoretischen. Die flüchtig auf Thon getrockneten Krystalle schmelzen ziemlich scharf bei 80°, schon bevor sie aus concentrirter bezolischer Lösung durch Ligroïn ausgefällt sind, vorausgesetzt, dass man möglichst farbloses Nitrobenzol verwendet hatte.

Zur Prüfung des allgemeinen Werthes dieses Verfahrens wurden noch zwei Stichproben vorgenommen, und zwar an Substanzen, deren Reduction nach dem alten Zinkstaubverfahren trotz mannichfacher Bemühungen nicht gelingen wollte.[1])

Das o-Nitroacetophenon reagirt etwas träger als Nitrobenzol. Doch wird es durch rücksichtslose Reduction in siedendem Aether ebenfalls völlig in einen Hydroxylaminkörper übergeführt.

Während der Reaction schlägt sich anfangs auf dem Aluminium ein bronzerother Ueberzug nieder, der aber nicht stört und bald verschwindet. Vielleicht geht nebenher eine Reduction zu Azo- und Hydrazokörper vor sich.

Der abgesaugte Aether hinterlässt ein zähes, gelbliches Oel, das absolut nicht mehr den intensiven Geruch des o-Nitroacetophenons, sondern den eines Hydroxylaminkörpers hat und mit Eisenchlorid einen stechend riechenden Nitrosokörper liefert. Es scheint hier sowohl die Nitro- als die Carbonylgruppe reducirt zu sein. Das völlig trockne Oel spaltet beim Erhitzen sehr lebhaft selbst nach dem Entfernen der Flamme Wasser ab. Ob diese Wasserabspaltung nach dem Schema

---

[1]) Es sind das Substanzen, die im Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Engler zu Hydroxylaminkörpern zu reduciren versucht wurden, in der Erwartung, dass diese leicht zur Indigobildung neigen.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH.OH \\ C(OH)-CH_3\end{matrix}\right. = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH \\ C\end{matrix}\right.{>}O \quad (C{-}CH_3)$$

also intramolekular oder extramolekular verläuft, muss eine eingehendere Prüfung ergeben.[1])

Auch ein Condensationsprodukt des o-Nitroacetophenons mit einem aromatischen Aldehyd wurde mit Erfolg reducirt.

Es ist also hier ein bequemer Weg wohl allgemein zu den interessanten Hydroxylaminkörpern gefunden, der auch eine vorzügliche Ausbeute gewährt.

Dass aromatische Kerne dagegen bei noch so energischer Behandlung mit Al(Hg) nicht hydrirbar sind, davon habe ich mich durch die erfolglosen Versuche mit Resorcin, Phloroglucin und anderer durch Natriumamalgam leicht hydrirbarer, aromatischer Verbindungen überzeugt. Aber selbst die sonst leicht hydrirbare Doppelbindung zwischen Kohlenstoff in offener Kette scheint nicht beeinflusst zu werden, wie Versuche am Zimmtsäureester u. s. w. zeigten.

Die Vorzüge des Al(Hg) mussten sich dagegen bei reducirbaren Substanzen, welche Estergruppen enthalten, zeigen. Es war zu erwarten, dass deren Verseifung vermieden wird.

Diese Prüfung habe ich mit der Frage verquickt, ob das Halogen von α- und β-halogensubstituirten Säureestern resubstituirt, und gleichzeitig Doppelbindungen durch Wasserstoffanlagerung gelöst werden.

Letztere Frage muss, wie gesagt, verneint, erstere bejaht werden, wie sich bei der Reduction des β- und α-Chlorcrotonesters

$$\begin{matrix}ClC-CH_3 \\ \| \\ HC-COOC_2H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}HC-CH_3 \\ \| \\ ClC-COOC_2H_5\end{matrix}$$

herausstellte. Es tritt hier eine Complication ein. Thatsächlich wird aus beiden (aus β beträchtlich leichter wie aus α) das Halogen entfernt, denn besonders bei dem β-substituirten Ester wurde nach längerem Erwärmen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad mit activirtem Aluminium in dem

[1]) Es wäre möglich, dass, in Analogie zu dem soeben von A. Sondheimer (Ber. 29, 1272, Heft 8) beschriebenen Körper, ein achtgliedriger Ring gebildet würde.

alkoholischem Filtrat Aluminiumchlorid in einer Menge gefunden, deren Chlorgehalt, als Chlorsilber bestimmt, annähernd dem gesammten Chlorgehalt der Chlorcrotonsäure entsprach.

Wurde dieses Filtrat mit Aether verdünnt, so schied sich viel Aluminiumchlorid aus. Beim Durchschütteln mit Aether musste der gesuchte Ester (neben etwas Al_2Cl_6) in diesen gehen. Thatsächlich hinterliess aber der Aether nur eine Spur einer Flüssigkeit und schied hauptsächlich Aluminiumchlorid aus. Dies klärte sich durch die verseifende Wirkung des Aluminiumchlorids auf den Ester auf.

In dem Hydroxydschlamm musste also entweder buttersaures oder crotonsaures Aluminium sein. Es wurde deshalb mit verdünnter Schwefelsäure und Aether durchgeschüttelt. Der ätherische Auszug ergab eine feste Säure mit den Eigenschaften der Crotonsäure. Folglich war die Doppelbindung unversehrt geblieben.

Die Estergruppe wird also hier verseift und zwar durch das entstehende Aluminiumchlorid, das in alkoholischer Lösung sonach ebenfalls diese Wirkung ausübt.

Dagegen wurde der gewünschte Erfolg am Oxalessigester vollständig erzielt. Dieser Ketonsäureester wird ziemlich vollständig ohne Verseifung zu Aepfelsäureester reducirt, wie dies schon früher W. Wislicenus[1]) mit Hülfe von Natriumamalgam in stets schwach sauer gehaltener Lösung, mit einer Ausbeute von ca. 50 % gelungen war.

Bei gerade gegen alkalische oder saure Agentien so empfindlichen Substanzen gelingt diese Operation nur bei ganz sorgfältigem Arbeiten. Sehr einfach erreicht man dagegen eine weit bessere Ausbeute, wenn man Oxalessigester, in 5 bis 10 Teilen gewöhnlichen Aethers gelöst, nach dem beschriebenen Verfahren behandelt, bis nach Zusatz von etwas Alkohol und Wasser in einer Probe mit Eisenchlorid keine Reaction mehr zu bemerken ist. Der Aether hinterlässt dann fast reinen, bei 253°—255° siedenden Aepfelsäureester, meiner Erfahrung nach in einer Ausbeute bis zu 80 %. Die Controllanalyse ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
C	50,53	50,15 %
H	7,37	7,42 „ .

[1]) Ber. 25, 2448.

Für Ketone ist im Allgemeinen die Reduction mit Al(Hg) in ätherischer Lösung sehr angebracht. Es wird dabei die bekannte Verharzung bei Verwendung anderer Reductionsmittel vollständig vermieden.[1]) In dieser Hinsicht habe ich die Reductionsfähigkeit der Ketongruppe in den verschiedensten Situationen geprüft und hoffte, bei der neutralen Reduction auch neue Resultate zu erzielen.

Zunächst interessirte mich die Frage, ob man die Carbonylgruppe der Säureamide $X.CO.NH_2$ zur Alkoholgruppe reduciren und dabei die Spaltung des Säureamids, die ja mit alkalischen und sauren Agentien leicht eintritt, vermeiden könne. Dies müsste zu einer einfachen allgemeingültigen Reduction der Säureamide zu Aldehydammoniaken $X.CH(OH).NH_2$, in Folge dessen der Säuren zu ihren Aldehyden führen. In diesem Sinne ist jedoch die Reaction bisher immer misslungen. Vielleicht ist der Grund in der von Tafel und Enoch[2]) befürworteten Tautomerieform der Säureamide $X.C\begin{smallmatrix}\nearrow NH\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ zu suchen, die ja als Hydroxylverbindungen nicht durch Al(Hg) reducirbar sein würden. Ebenso gut jedoch kann die Ursache darin liegen, dass die positive Amidogruppe die Aufnahme von Wasserstoff an der benachbarten Carbonylgruppe hintertreibt.

Substitution der Amidwasserstoffe durch den negativen Phenylrest, also Verwendung von Säureaniliden an Stelle der Amide führte jedoch auch nicht zum Ziel.

Dagegen führte ein Versuch, durch Zusatz von etwas Salzsäure den vermutheten Einfluss der Amidogruppe abzulenken, zur Reduction des Benzamids, wenn auch bisher in nicht ganz befriedigender Weise.

Benzamid, in wässerig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von wenig Salzsäure, mit Al(Hg) schonungslos behandelt, ergab nach dem Ausäthern Bittermandelöl mit viel beigemengter Benzoësäure. Vielleicht ist hier die spaltende Wirkung des Aluminiumchlorids der Reaction günstig. Es ist dies aller-

---

[1]) Vergl. Elbs, dies. Journ. [2] 33, 181; Rotering u. Zincke, Ber. 9, 313.

[2]) Ber. 23, 103.

dings keine völlig neutrale Reduction. Doch muss sehr bald das abgespaltene Ammoniak die sauren Bestandteile compensirt haben.

Weitere Versuche mit geringen Abänderungen des Verfahrens (— weniger Wasser, Ausführung in äther-alkoholischer Lösung mit den vorher präparirten salzartigen Verbindungen der Säureamide wie $2(CH_3CONH_2)HCl$[1]), Verwendung anderer schwächerer Säuren —) haben etwas bessere Resultate ergeben, aber noch keine namhaften Ausbeuten an Aldehyd, so dass die Versuche eine eingehendere Wiederholung verlangen.[2])

Hier ist zu erwähnen, dass bereits Essner[3]) bei der Reduction des Acetamids mittelst des Kupferzinkpaares das Auftreten einer kleinen Menge von Aldehyd beobachtet hat, was bei der Reduction mit Natriumamalgam nicht der Fall war.

Wenn die Ketongruppe dagegen von negativen Gruppen umgeben ist, so wird sie in ätherischer Lösung durch Al(Hg) sehr sauber reducirt. Benzophenon wird leicht zu dem empfindlichen Benzhydrol reducirt. Besonders zugänglich sind dieser gelinden Reduction die α-Diketone, von welchen die beiden leichtest zugänglichen, das Benzil und das Phenanthrenchinon, herangezogen wurden.

Beide reagiren in gewöhnlichem Aether sehr kräftig, so dass man von Aussen mit kaltem Wasser oder Eis kühlen muss. Nicht nur günstig, sondern nötig ist dabei, dass die Reactionsmasse durch Schütteln, oder ein Rührwerk oder durch einen kräftigen Strom von Kohlensäure in Bewegung gehalten wird.

Aus Benzil entstanden wesentlich zwei Körper, deren Gemisch durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol getrennt wurde. Es schied sich dabei eine rein weisse, pulverige Masse aus, welche, getrocknet, etwa den Schmelzpunkt 200°—202° hatte. Aus der alkoholischen Mutterlauge kam dagegen ein viel tiefer schmelzender Körper heraus, der dem Schmelzpunkt, 135°, und seinem äusseren Habitus nach Hydrobenzoin ist. Iso-

---

[1]) Pinner u. Klein, Ber. 10, 1896.

[2]) Ueber diese wohl für sich schon bedeutungsvolle Reaction, die auf gewisse Anilide und Ureïde etc. ausdehnbar ist, hoffe ich bald ausführlicher berichten zu können.

[3]) Centr. 1884, 756.

hydrobenzoïn war dabei nicht aufzufinden. Mit etwas Feuchtigkeit gab die niedriger schmelzende Substanz fast ebenso, wie die hochschmelzende einen zähen durchsichtigen Schleim. Ob der hochmelzende Körper mit dem Desoxybenzoïnpinakon Goldenberg's [1]) identisch oder diesem bloss ähnlich ist, ist noch zu entscheiden. Das Quantitätsverhältniss der beiden Reductionsprodukte war bei verschiedenen Versuchen verschieden, je nachdem die Reaction stürmisch und schnell oder langsamer verlief.

Es war nun anzunehmen, dass der Oxalester $\begin{matrix} OCOC_2H_5 \\ | \\ OCOC_2H_5 \end{matrix}$, als Diketon aufgefasst, bei vorsichtiger Reduction in ätherischer Lösung ein Diäthoxylglycol geben würde. Die Frage war um so interessanter, als die Reduction des Oxalesters mittelst Natriumamalgam eine Discussion in Liebig's Annalen zwischen Friedländer [2]), Debus [3]) und Eghis [4]) hervorgerufen hatte. Ersterer giebt an, an Stelle des Löwig'schen Desoxalsäureesters Glycolinsäure erhalten zu haben. Debus und Eghis dagegen bestreiten diese Möglichkeit, da beide blos Glycolsäure finden konnten.

Wenn das activirte Aluminium die destructiven Eingriffe des Natriumamalgams vermeidet, so war hier ein wesentlich neues Resultat zu erwarten. Die Reduction wurde in absolutem Aether unter Rühren mit der Turbine vorgenommen. Die anfangs schwache Reaction steigerte sich ohne Kühlung bis zur Heftigkeit. Doch war das Resultat ziemlich das gleiche, ob mit oder ohne Kühlung, höchstens wurde in letzterem Falle ein wenig mehr Ester gewonnen. Die ätherische Lösung war völlig wasserfrei durch das überschüssige Al(Hg). Sie hinterliess einen öligen Ester, der nicht zum Erstarren zu bringen war, also kein Desoxalsäureester zu sein scheint. Doch gab er mit wässrigem Ammoniak eine sehr deutliche Rothfärbung (Reaction des Desoxalesters). Das Oel war destillirbar, sie-

---

[1]) Ann. Chem. 174, 332; s. a. Blank, das. 248, 1.
[2]) Dies. Journ. [1] 93, 65.
[3]) Ann. Chem. 166, 109.
[4]) Ber. 4, 580 (1871).
[5]) Jahresber. f. Chem. 1861, 597.

dete aber nicht constant. Zuerst ging Alkohol über, der vom Oxalester stammen musste. Bis 160° war fast alles überdestillirt, die Hauptmenge zwischen 150°—160°. Dieses Resultat wurde mehrmals unter geänderten Bedingungen wieder gewonnen.

Der Oxalester erleidet demnach eine völlige Veränderung und wie hiernach anzunehmen ist, vorwiegend eine Reduction zu Glycolester (Sp. 160°) unter Alkoholabspaltung.

Es war jedoch keine scharf siedende Fraction herauszubekommen, wie oft auch die Darstellung und die Fractionirung wiederholt wurde. Die Analysen der Fractionen 150°—152° und 158°—160° gaben etwa 47 % C und 7 % H, während Glycolester 46,2 % C und 7,7 % H verlangt.

Es scheint daher ein schwer trennbares Gemisch von wenig Desoxalester und vielleicht noch etwas Oxalester mit vorwiegendem Glycolester vorzuliegen. Desshalb wendete ich ein besonderes Verseifungsverfahren an, das gleichzeitig zur Reinigung der Säuren führt und Glycolsäure von etwa vorhandener Oxalsäure trennt. Oxalsaures Blei ist schwer löslich, glycolsaures dagegen löslich in warmem Wasser. Es zeigte sich, dass beim Erwärmen mit essigsaurem, noch besser mit basisch essigsaurem Blei plötzlich eine weisse Trübung entstand, die sich schnell als Krystallpulver absetzte und in welcher durch Waschen, Aufschlämmen in Wasser und Umsetzung mit Schwefelwasserstoff als reine krystallwasserhaltige Oxalsäure am scharfen Schmelzpunkt 100° erkannt werden konnte. Aus dem Filtrat konnte dagegen ebenso die Glycolsäure, Schmelzpunkt 78°—79°, gewonnen werden.

Das Al(Hg) hat also hier, nachdem die eine Carbonylgruppe reducirt war, die eine der beiden Oxyäthylgruppen abgespalten:

$$\begin{array}{l} HC(OH)\,|\,OC_2H_5 \\ \,| \\ COOCC_2H_5 \end{array}.$$

Eigenthümlich ist, dass gerade die Carboxäthylgruppe (Estergruppe) erhalten bleibt.

Zur Reduction der Azogruppe zur Hydrazogruppe eignet sich das Al(Hg) ganz vorzüglich. Es lässt sich so die

Aminbildung resp. Benzidinumlagerung leicht vermeiden. Ich habe mich davon am Azobenzol und einigen beliebigen Azofarbstoffen, bei welchen die Azogruppe als einzige chromophore Gruppe vorhanden ist, überzeugt.

Azobenzol wird in einigen Minuten in Portionen von 50 Grm. entfärbt, wenn man seine alkolische Lösung mit Al(Hg) und einer Spur Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Die alkoholische Lösung hinterlässt farbloses Hydrazobenzol in quantitativer Ausbeute.

Wenn ich schliesslich erwähne, dass viele Versuche, Nitrile (Acetonitril, Benzonitril) zu reduciren, ein sehr entschieden negatives Resultat ergeben haben, so kann man dem hier Mitgetheilten etwa folgendes einigermaassen abgerundete Bild der Verwendbarkeit des activirten Aluminiums entnehmen:

Das Al(Hg) ist ausser zu Condensationsreactionen besonders gut und bequem zur Reduction in neutraler Lösung zu verwenden und zwar für alle empfindlichen Substanzen, welche selbst neutralen Charakters sind. Demgemäss wurde es gut befunden zur Reduction der Nitrokörper sowohl zu Aminen, als auch zu den empfindlichen Hydroxylaminen, zur Reduction der Ketone im Allgemeinen, zur Reduction der Ketonsäureester ohne Verseifung, der Diketone, der Säureamide resp. -anilide, zur Resubstitution der Halogene in empfindlichen Verbindungen, zur Hydrirung der Azogruppe. Dagegen ist Al(Hg) nicht geeignet zur Hydrirung aromatischer Kerne oder Doppelbindung in offenen Kohlenstoffketten zur Reduction von Nitrilen und Verbindungen, die durch Al vertretbaren Wasserstoff besitzen.

Würzburg, Karlsruhe, Tharandt.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

Hydrazide und Azide organischer Säuren;

von

Th. Curtius.

XIII. Abhandlung.

39. Die Hydrazide und Azide der Phtalsäuren;

von

E. Davidis.[1])

Als typische Vertreter der noch unbekannten Hydrazide und Azide zweibasischer Säuren der aromatischen Reihe, habe ich die Hydrazide und Azide der drei Phtalsäuren untersucht.

Als Resultat dieser Untersuchungen wurde hinsichtlich der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäure-ester oder -chloride festgestellt:

Das ortho-Phtaldihydrazid

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\CONHNH_2\end{matrix}$$

lässt sich auf keine Weise bereiten. Statt dessen bildet sich das von Foersterling beschriebene Phtalhydrazid[2])

$$\begin{matrix} & CH & & CO & \\ CH & & C & & NH \\ CH & & C & & NH \\ & CH & & CO & \end{matrix}.$$

Isophtalsäure giebt das erwartete Isophtaldihydrazid

$$C_6H_4\begin{matrix}CONHNH_2\\ \\CONHNH_2\end{matrix}$$

[1]) Vergl. E. Davidis, Die Hydrazide und Azide der Phtalsäuren. Dissert., Kiel 1896. Druck von Schmidt u. Klaunig.

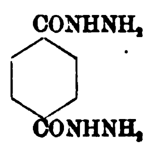
[2]) Dies. Journ. [2] 51, 371 ff.

mit allen typischen Eigenschaften. Terephtalsäureester liefert zwei Säurehydrazide, ein Terephtalmonohydrazid von der Formel

$$C_6H_4 \begin{array}{l} CONHNH_2 \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

und das normale Dihydrazid

$CONHNH_2$



$CONHNH_2$

Auf Orthophtalsäureester wirkt also Hydrazinhydrat stets in der Art ein, dass sich das Phtalhydrazid

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CONH \\ \quad | \\ CONH \end{array} \right.$$

bildet. Versuche der verschiedensten Art führten stets zu diesem Körper. Unter anderem wurde auch die Einwirkung des Hydrates auf o-Phtalylchlorid untersucht, indem letzteres, falls es sich wie ein symmetrisches Chlorid verhielt, das Säurehydrazid

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CONHNH_2 \\ CONHNH_2 \end{array} \right. \quad 1, 2.$$

liefern musste.

Trat es hingegen als asymmetrisches Chlorid in Reaction, so war zu erwarten entweder das Hydraziphtalyl[1])

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C \left\langle \begin{array}{l} NH \\ NH \end{array} \right. \\ \quad \rangle O \\ CO \end{array} \right. ,$$

oder das von v. Rothenburg aus Phtalimid gewonnene (n)-Amidophtalimid[2])

$$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C = N . NH_2 \\ \rangle O \\ CO \end{array} \right. .$$

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 168.
[2]) Ber. 27, 691.

Es zeigte sich nun, dass „o-Phtalylchlorid, seiner symmetrischen Formel entsprechend, stets in der Art reagirte, dass **beide** Chloratome gegen die Hydrazigruppe (NH—NH)" ausgetauscht wurden, so dass derselbe Körper, das Phtalhydrazid

$$C_6H_4\begin{cases}CONH \\ \quad| \\ CONH\end{cases},$$

entstand, welchen Foersterling durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Phtalsäureanhydrid erhielt. Eine krystallographische Untersuchung der aus dem Anhydrid, dem Ester und dem Chorid dargestellten Präparate von Phtalhydrazid, welche ich der Freundlichkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. Stolley verdanke, ergab als Resultat deren vollständige Identität.

Der Nichtexistenz des Orthophtaldihydrazids entspricht die Unbeständigkeit des o-Phtalamids[1]), das ausserordentlich leicht in Ammoniak und Phtalimid zerfällt:

$$C_6H_4\begin{cases}CONH_2 \\ CONH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CO \\ CO\end{cases}NH + NH_3.$$

o-Phtalamid Phtalimid.

während das hypothetische Orthodihydrazid Phtalhydrazid und Diamid bildet:

$$C_6H_4\begin{cases}CONHNH_2 \\ CONHNH_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}CONH \\ \quad| \\ CONH\end{cases} + N_2H_4.$$

hypoth. o-Phtalhydrazid Phtalhydrazid.

Erst die Meta-Stellung der Carboxyle zu einander gestattet den Eintritt der beiden Hydrazinreste an Stelle der Oxalkylgruppen. Isophtalhydrazid bildet sich sehr leicht bei mehrstündigem Erwärmen der Componenten schon auf dem Wasserbade. Für die Bildung zweibasischer aromatischer Säurehydrazide scheint die Meta-Stellung die günstigste zu sein.

Lässt man auf Terephtalsäureester bei Wasserbadtemperatur Hydrazinhydrat — einerlei ob in der für 1 oder 2 Mol. berechneten Menge — einwirken, so erhält man stets das Monoesterhydrazid. Das Terephtaldihydrazid gewinnt man erst unter Druck bei höherer Temperatur sowohl aus dem Ester, wie aus dem Monoesterhydrazid durch die Einwirkung von Hydrazinhydrat.

[1]) Ber. 19, 1401.

Was die physikalischen Eigenschaften der Phtalhydrazide anbelangt, so steht das Isophtalhydrazid in der Mitte zwischen den beiden Terephtalhydraziden in Bezug auf Schmelztemperatur, Reactionsfähigkeit, Löslichkeit und Verseifbarkeit. Das Monoterephtalesterhydrazid ist das am meisten lösliche, sein Schmelzp. von 164°—165° der niedrigste; es reagirt mit den meisten Körpern schon in der Kälte und gegen verseifende Mittel ist es relativ wenig beständig.

Von grösserer Beständigkeit und geringerer Löslichkeit erscheint das Isophtaldihydrazid, das erst bei 220° schmilzt. In seiner Reactionsfähigkeit steht es dem Monoesterhydrazid nicht nach. Als das in bester Ausbeute zu erhaltende und am einfachsten darzustellende und zu handhabende Hydrazid ist es am ausführlichsten untersucht worden.

Terephtaldihydrazid ist äusserst beständig, sehr schwer löslich und in Folge dessen nur schwierig mit andern Körpern in Reaction zu bringen; bei 300° schmilzt es noch nicht, bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich unter Stickstoff- und Ammoniak-Entwicklung.

In Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit verhalten sich also die Phtaldihydrazide analog den Phtalamiden. Während das Isophtalamid noch einen Schmelzpunkt bei 263° zeigt und relativ löslich ist, bildet das Terephtalamid ein weisses, in allen Flüssigkeiten unlösliches Pulver ohne Schmelzp. bis 300°.

Auch das Krystallisationsvermögen dieser Hydrazide erfährt eine Abnahme vom Terephtalesterhydrazid und Isophtalhydrazid, die aus Alkohol in schönen, seidenglänzenden Nadeln krystallisiren, zum Terephtaldihydrazid, das meist als feines, mikrokrystallinisches Pulver ausfällt.

In chemischer Beziehung zeigen alle drei Phtalhydrazide die Eigenschaften der Säurehydrazide[1]); sie bilden als Basen Salze mit Säuren, vor allem mit Salzsäure gut krystallisirende Chlorhydrate, condensiren sich mit Aldehyden, Ketonen und Ketosäureestern und liefern mit Nitrit die Säureazide.

Die Säureazide der Isophtalsäure und Terephtalsäure erhält man zweckmässig aus ihren Chlorhydraten in wässriger Lösung durch Hinzufügen der berechneten Menge Nitrit, am

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 278ff.

besten unter Zusatz von Natriumacetat. Aus den Dihydraziden entstehen Disazide, z. B.: $C_6H_4\begin{cases} CON_3 \ (1) \\ CON_3 \ (4) \end{cases}$.

Die Azide der Phtalsäuren krystallisiren aus Aether und Aceton in schönen Prismen. Die krystallisirten Azide explodiren beim Erhitzen mit schwachem Knall; Terephtalestermonazid verpufft nur über der Flamme.

Beim Erwärmen mit Alkohol[1]) liefern bekanntlich die Azide Urethane und Stickstoff. Erhitzen mit Wasser[2]) führt sie in Harnstoff über. Nach Analogie dieser Reactionen musste Isophtalazid, das hinsichtlich seines Verhaltens gegen Wasser und Alkohol näher untersucht wurde, sich nach folgenden Gleichungen umsetzen:

$$C_6H_4\begin{cases} CON_3 \\ CON_3 \end{cases} + \begin{matrix} C_2H_5 . OH \\ C_2H_5 . OH \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} NHCO_2C_2H_5 \\ NHCO_2C_2H_5 \end{cases} + 2 N_2$$

Isophtalazid — m-Phenylenurethan

und

$$C_6H_4\begin{cases} CON_3 \\ CON_3 \end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}\!\!>CO + CO_2 + 2 N_2.$$

Isophtalazid — m-Phenylenharnstoff.

Im letzteren Falle ist im Sinne folgender Gleichung intermediär die Bildung von Phenylencarbaminsäure, die jedoch sofort unter Kohlensäure- und Wasser-Abspaltung zerfällt, anzunehmen:

$$C_6H_4\begin{cases} CON_3 \\ CON_3 \end{cases} + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = C_6H_4\begin{cases} NHCO_2H \\ NHCO_2H \end{cases} + 2 N_2 =$$

Isophtalazid — Phenylencarbaminsäure

$$C_6H_4\begin{cases} NH \\ NH \end{cases}\!\!>CO + 2 N_2 + CO_2 + H_2O.$$

m-Phenylenharnstoff.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 289. [2]) Das.

Das aus Alkohol und Isophtalazid erhaltene m-Phenylenurethan musste, wenn ihm die Constitution

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}\right.$$

zukam, beim Erhitzen mit Mineralsäuren in m-Phenylendiamin, Alkohol und Kohlensäure zerfallen:

$$\underset{\text{m-Phenylenurethan}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NHCO_2C_2H_5\\NHCO_2C_2H_5\end{matrix}\right.} + \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} = \underset{\text{m-Phenylendiamin.}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}\right.} + 2CO_2 + 2C_2H_5OH.$$

Analog spaltet sich der durch Einwirkung von Wasser auf Isophtalazid gewonnene m-Phenylenharnstoff, ein in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlösliches Pulver, beim Erhitzen im Rohr mit concentrirter Salzsäure in Kohlensäure und m-Phenylendiamin. Derselbe ist identisch mit dem von W. Michler durch Einwirkung von Phosgen auf m-Phenylendiamin[1]) erhaltenen Produkte.

Terephtalazid setzt sich in ganz analoger Weise mit Alkohol um in das p-Phenylenurethan, das in seinem Verhalten vollkommen dem m-Phenylenurethan gleicht. Mit Wasser liefert das Azid den entsprechenden p-Phenylenharnstoff als unlösliches, schwach röthlich gefärbtes Pulver.

Versuche, aus Isophtalazid durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung nach Analogie der Einwirkung von Brom auf Benzazid[2]) im Sinne der Gleichung:

$$\underset{\text{Isophtalazid}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CON_3\\CON_3\end{matrix}\right.} + \begin{matrix}Br_2\\Br_2\end{matrix} = \underset{\text{Tetrabromphenylencarbanil}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\,\vdots\,COBr_2\\N\,\vdots\,COBr_2\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Phenylencarbanil}}{C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:CO\\N:CO\end{matrix}\right.} + 2Br_2$$

zum Tetrabromphenylencarbanil $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N\,\vdots\,COBr_2\\N\,\vdots\,COBr_2\end{matrix}\right.$ und Phenylencarbanil $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N:CO\\N:CO\end{matrix}\right.$ zu gelangen, blieben ergebnisslos, indem auch durch längeres Kochen mit Brom das Azid nicht angegriffen wurde.

---

[1]) Ber. 14, 2177.

[2]) Dies. Journ. [2] 52, 215.

Ortho-Phtalhydrazid,

$$C_6H_4\begin{cases}CO-NH\\ CONH\end{cases}.$$

o-Phtalsäureester und Hydrazinhydrat.

Gleiche molekulare Mengen o-Phtalsäureester und Hydrazinhydrat, letzteres in geringem Ueberschuss, werden unter Zugabe von so viel Alkohol, als zur klaren Lösung nöthig, sechs Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Schon während dieser Zeit scheidet sich ein weisser, schwammartiger Körper aus. Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse abgesaugt, mit verdünnter Essigsäure, Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und abgepresst. Das Produkt stellt so ein weisses, seidenglänzendes Pulver dar, löslich in Eisessig und Anilin, unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Der aus Eisessig in feinen, weissen Nadeln krystallisirende Körper zeigte bei 300° noch keinen Schmelzpunkt.

0,1257 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 18,17 Ccm. N bei 12° und 754 Mm.; entsprechend 0,02139 Grm. N.

0,1045 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2277 Grm. CO_2 und 0,0367 Grm. H_2O; entsprechend 0,0621 Grm. C und 0,00408 Grm. H.

Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$:			Gefunden:
C_8	96	59,27 C	59,42 % C
H_6	6	3,70 H	3,90 „ H
N_2	28	17,28 N	17,02 „ N
O_2	32	19,75 O	19,66 „ O
M	162	100,00	100,00 %.

Um die Identität dieses Körpers mit dem Phtalhydrazid $C_6H_4\begin{cases}CONH\\ CONH\end{cases}$[1] nachzuweisen, wurde ein Gramm der Substanz mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gekocht. Das aus Alkohol umkrystallisirte Produkt zeigte den Schmelzp. 114° des von Foersterling aus Phtalhydrazid und Essigsäureanhydrid dargestellten Diacetylphtalhydrazids[2] $C_6H_4\begin{cases}CON.COCH_3\\ CON.COCH_3\end{cases}$.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 376. [2]) Das. S. 381.

Ausserdem habe ich aus dem obigen Produkt dieselbe Phtal-hydrazinessigsäure[1]) $C_6H_4\langle{}^{CONH}_{CON.CH_2CO_2H}$ dargestellt und analysirt, welche Foersterling erhalten hatte.

0,0646 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,9 Ccm. N bei 13° und 764 Mm.; entsprechend 0,08198 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_8N_2O_4$:		Gefunden:
N_2	28	12,72 N	12,67 % N.

Weitere Versuche, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Orthoester zum o-Phtaldihydrazid zu gelangen, wurden sowohl durch längeres Stehenlassen in der Kälte, wie auch durch Erhitzen im Rohr unter Druck bei einer Temperatur von 120°—200° angestellt. Als Endprodukt wurde jedoch immer nur das beschriebene Phtalhydrazid erhalten.

Hydrazinhydrat und Phtalylchlorid.

Lässt man zu in viel Aether gelöstem Phtalylchlorid unter beständigem Kühlen und Umschütteln die berechnete Menge von 3 Mol. Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung fliessen, so scheidet sich jedesmal ein deutlich gelb gefärbter Körper aus. Trotzdem zeigte derselbe ganz die Eigenschaften wie das farblose, schon beschriebene Phtalhydrazid $C_6H_4\langle{}^{CONH}_{CONH}$. Er wurde aus Eisessig wie aus Anilin in feinen, hellgelben Nadeln, die bei 300° noch nicht schmolzen, erhalten.

0,1123 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,2 Ccm. N bei 23° und 752 Mm.; entsprechend 0,01922 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$:		Gefunden:
N_2	28	17,28 N	17,02 % N.

Die gelbe Verbindung zeigte sich weder fähig eine Benzaldehydverbindung einzugehen noch mit salpetriger Säure zu reagiren und lieferte mit Essigsäureanhydrid die bekannte Diacetylverbindung vom Schmelzp. 114°.

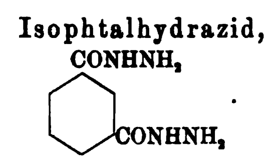
Da das aus dem Chlorid dargestellte Phtalhydrazid niemals farblose Krystalle bildete, so wurden die Krystallformen des nach den drei verschiedenen Methoden erhaltenen Phtalhydrazids untersucht. Zu diesem Zwecke wurde je 1 Grm.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, 383.

1. des aus dem Anhydrid, 2. dem Ester und 3. dem Chlorid und Hydrazinhydrat dargestellten Phtalhydrazids aus heissem Eisessig unter gleichmässiger, langsamer Abkühlung auf dem Wasserbade umkrystallisirt. Hr. Privatdocent Dr. Stolley hatte die Güte, diese Präparate zu prüfen, wofür ich demselben hier nochmals meinen herzlichsten Dank ausspreche. Er theilte mit:

„Alle drei Substanzen haben gleiche Krystallform und zwar monokline; sie sind säulenförmig ausgebildet, in der Regel das Klinopinakoïd ($\infty P \grave{\infty}$) vorherrschend, daneben klein: Orthopinakoïd ($\infty \bar{P} \infty$) und Endfläche (o P). Spaltbarkeit nach letzterer. Bisweilen herrscht das Orthopinakoïd vor und das Klinopinakoïd tritt mehr zurück. In der Zone zwischen Klinopinakoïd und Orthopinakoïd scheinen nicht selten undeutliche Prismenflächen ausgebildet zu sein. Optisches Verhalten im parallel polarisirten Licht: Gerade Auslöschung nur parallel den Kanten der Orthopinakoïdflächen, sonst schiefe Auslöschung; also monoklines System. Die Auslöschungsschiefe der Klinopinakoïdflächen beträgt im Mittel 21°."

Isophtalhydrazid,



Gleiche Moleküle Isophtalester und Hydrazinhydrat, letzteres in geringem Ueberschuss, werden mit so viel absolutem Alkohol, als zur klaren Lösung erforderlich, 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen eines farblosen, körnigen Pulvers aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus 80 procent. Alkohol umkrystallisirt. Zu der auf ihr ursprüngliches Volumen eingedampften Mutterlauge fügt man einige Tropfen Hydrazinhydrat hinzu und erwärmt wieder einige Zeit auf dem Wasserbade. Indem man diesen Process noch zweimal wiederholt, kann man bis zu 70 % der Theorie an Substanz erhalten.

0,1542 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,2819 Grm. CO_2 und 0,0712 Grm. H_2O; entsprechend 0,0768 Grm. C und 0,0079 Grm. H.

0,1230 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 29,8 Ccm. N bei 12° und 754 Mm.; entsprechend 0,0351 Grm. N.

Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$:			Gefunden:
C_8	96	49,48 C	49,80 % C
H_{10}	10	5,15 H	5,12 „ H
N_4	56	16,49 N	16,54 „ N
O_2	32	28,88 O	28,54 „ O
M	194	100,00	100,00 %.

Dieselbe Substanz wurde in geringer Menge erhalten, als gleiche Moleküle der Componenten im Rohr einen Tag lang auf 100° erhitzt wurden. Der schwammige, farblose Röhreninhalt ergab nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Isophtalhydrazid.

Aetherische Lösungen von Isophtalchlorid und Hydrazinhydrat reagiren heftig mit einander; ein gelblich-weisser Körper scheidet sich aus, welcher nach dem Waschen mit Essig und Alkohol aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Diese Substanz ist mit der vorigen identisch.

Isophtalhydrazid löst sich in der Wärme leicht in Wasser, verdünntem Alkohol und Eisessig, verdünnten Mineralsäuren und Alkalien, schwerer in absolutem Alkohol; es ist unlöslich in Aether und Benzol. Aus 80procent. Alkohol krystallisirt es in weissen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 220°. Es reducirt in der Kälte Fehling'sche Lösung, ammoniakalische Silberlösung und Platinchlorid. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es in der Kälte beständig, wird aber beim längeren Erhitzen mit denselben in seine Componenten gespalten. Die so erhaltene Isophtalsäure wurde durch Ueberführen in ihr Chlorid vom Schmelzp. 41°, das abgespaltene Hydrazin als Benzalazin vom Schmelzp. 93° nachgewiesen.

Isophtalhydrazidchlorhydrat,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHNH_2HCl\\CONHNH_2HCl\end{matrix}\right..$$

Setzt man zu der concentrirten, wässrigen oder alkoholischen Lösung von Isophtalhydrazid viel concentrirte Salzsäure, so scheidet sich das salzsaure Salz in weissen, seideglänzenden Blättchen aus. Dieselben werden aus 60procent. Alkohol um-

krystallisirt und im Vacuum über Aetzkali getrocknet. Isophtalhydrazidchlorhydrat ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

0,3220 Grm. gaben, in salpetersaurem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt 0,3492 Grm. AgCl; entsprechend 0,0865 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl_2	71	26,59 Cl	26,86 % Cl.

Platinchlorürdoppelsalz,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHNH_2HCl\\CONHNH_2HCl\end{matrix}\right., PtCl_4.$$

Zu der verdünnten alkoholischen Lösung von Isophtalhydrazid wird Platinchlorid im Ueberschuss hinzugefügt. Es scheidet sich alsbald unter Gasentwickung das Salz als ein im trocknen Zustande lehmfarbiges, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver aus.

0,2533 Grm. hinterliessen nach dem Glühen 0,0914 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_4O_2Cl_4Pt$:		Gefunden:
Pt	194,3	36,4 Pt	36,08 % Pt.

Acetonylisophtalhydrazin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONH.N:C(CH_3)_2\\CONH.N:C(CH_3)_2\end{matrix}\right..$$

Isophtalhydrazid wurde mit überschüssigem Aceton längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es ging hierbei der grösste Theil des Hydrazids in Lösung. Aus dem eingeengten Filtrat krystallisirte nach dem Erkalten das Produkt aus.

Acetonylisophtalhydrazin ist in absolutem Alkohol und Aether leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung scheidet es sich in feinen, nadelförmigen Krystallen vom Schmelzp. 243°—244° ab.

Benzalisophtalhydrazin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHN:CH.C_6H_5\\CONHN:CH.C_6H_5\end{matrix}\right..$$

Schüttelt man die wässrige Lösung des Isophtalhydrazids mit 2 Mol. Benzaldehyd, so gesteht alsbald die Flüssigkeit zu einem weissen, voluminösen Körper. Derselbe wird abgesaugt

und stellt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, ein Pulver mikroskopischer Nädelchen dar. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol schwer löslich, unlöslich in Aether. Man krystallisirt die Substanz am besten aus ca. 50procent. Alkohol um, wobei farblose Nadeln vom Schmelzp. 241° erhalten werden.

0,1015 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 13,2 Ccm. N bei 14° und 756 Mm.; entsprechend 0,0154 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	15,11 N	15,17 % N.

Isophtalhydrazinacetessigäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases} CONHN:C<\begin{matrix}CH_3\\ CH_2COOC_2H_5\end{matrix} \\ CONHN:C<\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\ CH_3\end{matrix}\end{cases}.$$

Isophtalhydrazid wird mit überschüssigem Acetessigester bis zum Eintritt der Lösung erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb. Nach dem Erkalten fällt durch Ueberschichten mit Aether das Produkt als krystallinisch gelbes Pulver aus; dasselbe wurde abgesaugt und mit trocknem Aether ausgewaschen

0,1385 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15,8 Ccm. N bei 24° und 762 Mm; entsprechend 0,0178 Grm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{26}N_4O_6$:		Gefunden:
N_4	56	13,4 N	13,1 % N.

Isophtalhydrazinacetessigäthylester ist ausserordentlich leicht in Alkohol löslich und daraus schwierig zu erhalten, da beim Eindampfen Verschmierung eintritt. Man dunstet die Lösung in möglichst wenig absolutem Alkohol im evacuirten Exsiccator ein. Nach längerer Zeit erhält man dann gelbliche, körnige Krystalle vom Schmelzp. 145°. Isophtalhydrazinacetessigäthylester ist zersetzlich; er wird bereits durch Wasser in seine Componenten gespalten.

Isophtalazid,

CON_3 (Benzolring) CON_3

Zu der Lösung des salzsauren Isophtalhydrazids in Wasser giebt man 2 Mol. Natriumnitrit unter sorgfältiger Kühlung;

die Flüssigkeit beginnt sich alsbald zu trüben. Um das Azid möglichst rasch zur Abscheidung zu bringen, fügt man Natriumacetat hinzu. Der weisse, flockige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser sorgfältig ausgewaschen und auf Thon im Exsiccator getrocknet. Um eine gute Ausbeute zu bekommen, ist es jedoch zweckmässig, die Flüssigkeit mehrmals auszuäthern. Aus der an der Luft verdunsteten ätherischen Lösung krystallisirt dann das Azid oft in zolllangen, explosiven Prismen, die meist etwas gelblich gefärbt sind.

0,0957 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 31,8 Ccm. N bei 14° und 762 Mm.; entsprechend 0,0375 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_4N_6O_2$:		Gefunden:
N_6	84	38,9 N	39,18 % N.

Isophtalazid ist leicht löslich in Aether oder Aceton und krystallisirt aus letzterem in wasserhellen, anisotropen Prismen vom Schmelzp. 56°. Es ist in trocknem, reinem Zustande ziemlich explosiv. Es löst sich beim Erwärmen leicht in verdünntem Alkali unter Zersetzung in Stickstoff-Alkali und isophtalsaures Salz. Die alkalische Flüssigkeit entwickelte auf Zusatz von Schwefelsäure Stickstoffwasserstoff.

Terephtalhydrazinäthylester,

$$C_6H_4\langle{}^{CONHNH_2}_{CO_2C_2H_5}.$$

Terephtalsäureester und Hydrazinhydrat vereinigen sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade in jedem Verhältniss nur so, dass eine Oxäthylgruppe substituirt wird, zu Terephtalsäurehydrazinäthylester. Es ist nothwendig, vom Aethylester auszugehen, da Terephtalsäuremethylester nur äusserst schwer von Hydrazinhydrat angegriffen wird.

Terephtalsäureäthylester wird am besten nach folgender Methode erhalten. Man suspendirt ca. 25 Grm. Terephtalsäure in 500 Ccm. Alkohol und sättigt die Flüssigkeit mit Salzsäuregas. Erst durch fünfstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade geht die Säure in Lösung. Nach dem Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Esters in langen Spiessen aus. Den Rest gewinnt man durch Eingiessen der Mutterlauge in viel Wasser ebenfalls krystallinisch. Schmelzp. 44°. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

10 Grm. Terephtalsäureäthylester werden mit $1^1/_2$ Mol. (3 Grm.) Hydrazinhydrat 6 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man giebt zu dem auf dem Wasserbade geschmolzenen Ester soviel Alkohol, bis alles in Lösung gegangen ist. Nach dem Erkalten besteht der Inhalt aus einem lockeren, farblosen Kuchen, der von der Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem, absolutem Alkohol ausgewaschen wird. Die Mutterlauge liefert, nach der beim Isophtalhydrazid angegebenen Methode behandelt, noch reichliche Mengen Terephtalhydrazinäthylester. Das Produkt wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

1. 0,1702 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3592 Grm. CO_2 und 0,1028 Grm. H_2O; entsprechend 0,098 Grm. C und 0,0114 Grm. H.

0,1440 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,8 Ccm. N bei 20° und 760 Mm.; entsprechend 0,0203 Grm. N.

2. 0,050 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 6,2 Ccm. N bei 21° und 762 Mm.; entsprechend 0,0071 Grm. N.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{10}H_{12}N_2O_3$:		1.	2.
C_{10}	120	57,70 C	58,17 % C	—
H_{12}	12	5,77 H	6,11 „ H	—
N_2	28	13,46 N	14,17 N	14,2 % N
O_3	48	23,07 O	21,55 % O	—
M	208	100,00	100,00 %	—.

Terephtalhydrazinäthylester bildet feine, weisse Nädelchen vom Schmelzp. 164°—165°. Dieselben sind in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich, unlöslich in Aether. Gegenüber Fehling'scher Lösung und ammoniakalischer Silberlösung verhält sich die Verbindung ganz wie das Isodihydrazid. Durch verdünnte Alkalien und Säuren, durch Erhitzen mit Wasser auf 100° wird es jedoch leichter als jenes gespalten. Mit Aldehyden, Ketonen, Säureanhydriden reagirt Terephtalhydrazinäthylester ausserordentlich leicht, indem sich meist spontan das Condensationsprodukt ausscheidet.

Salzsaurer Terephtalhydrazinäthylester,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHNH_2HCl\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\right. .$$

Versetzt man die alkoholische Lösung des Hydrazids mit Salzsäure, so scheidet sich das Chlorhydrat in schönen, seide-

glänzenden Blättchen aus, die in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich sind. Dieselben werden am besten aus letzterem umkrystallisirt; sie schmelzen bei 270° noch nicht.

Natriumsalz des Terephtalhydrazinäthylesters,

$$C_6H_4\begin{cases}CONNaNH_2\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

Lässt man ein Molekül Natrium auf die alkoholische Lösung von einem Molekül Terephtalhydrazinäthylester einwirken, so geht das Metall unter Wasserstoffentwicklung und Gelbfärbung des Alkohols in Lösung. Aus letzterer fällt man das Natriumsalz durch überschüssigen Aether aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Durch mehrmaliges Ausfällen aus Alkohol mit Aether erhält man die reine Verbindung.

0,2438 Grm. gaben, mit H_2SO_4 abgeraucht und geglüht, 0,1109 Grm. Na_2SO_4; entsprechend 0,0359 Grm. Na.

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2O_3Na$:		Gefunden:
Na	23	10,65 Na	10,62 % Na.

Benzalterephtalhydrazinäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}CONHN:CHC_6H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases},$$

entsteht beim Schütteln des Hydrazids mit Benzaldehyd in wässriger Lösung. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, filzigen Nädelchen vom Schmelzp. 195°.

0,1970 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 17,2 Ccm. N bei 20° und 764 Mm.; entsprechend 0,0197 Grm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_3$:		Gefunden:
N_2	28	9,46 N	10,00 % N.

Acetonylterephtalhydrazinäthylester,

$$C_6H_4\begin{cases}CONHN:C(CH_3)_2\\COOC_2H_5\end{cases}.$$

Bringt man das Hydrazid in wässriger Lösung mit wenig überschüssigem Aceton zusammen, so gesteht nach einigen Secunden die ganze Flüssigkeit zu einem weissen, farblosen Brei. Derselbe wird abgesaugt, mit absolutem Alkohol und Aether ausgewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet.

Acetonylterephtalhydrazinäthylester bildet feine, farblose Krystalle vom Schmelzp. 259°. Er wird schon durch Erhitzen mit Wasser äusserst leicht in seine Componenten gespalten.

Terephtaläthylesterazid,

$$C_6H_4\begin{cases}CO.N_3\\CO_2C_2H_5\end{cases}.$$

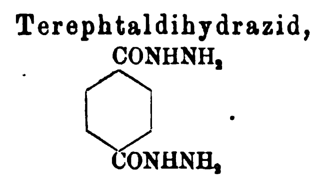
Folgende Methode liefert die beste Ausbeute. Die eiskalte Lösung des Chlorhydrats in Wasser überschichtet man mit Aether und fügt unter beständigem Umschütteln ein Molekül Natriumnitrit hinzu. Nach kurzer Zeit schüttelt man die gesammte Flüssigkeit wiederholt mit Aether aus. Die ätherische Lösung wäscht man mehrere Male mit Wasser und lässt im Vacuum verdunsten. Das Azid scheidet sich als gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus und wird aus Aceton umkrystallisirt.

0,2844 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 45,3 Ccm. N bei 14° und 755 Mm.; entsprechend 0,0529 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_9N_3O_3$:		Gefunden:
N_3	42	19,17 N	18,06 % N.

Terephtaläthylesterazid krystallisirt in farblosen Tafeln von angreifendem, aromatischen Geruch, welche in Aether und Aceton leicht löslich sind und schon bei Handwärme schmelzen. Aus den Lösungsmitteln scheidet sich das Azid zunächst in Oeltropfen aus. Ueber der Flamme verpufft dasselbe lebhaft.

Terephtaldihydrazid,



Erhitzt man ein Molekül Terephtalsäureäthyl- oder -Methylester, zwei Moleküle Hydrazinhydrat und etwas Alkohol 3—4 Stunden lang im Rohr auf 130°—140°, so ist der Röhreninhalt nach dem Erkalten vollständig zu einer weissen, plastischen Masse erstarrt, die man absaugt und mit Alkohol und Aether auswäscht. Das Produkt ist rein.

0,1925 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,3476 Grm. CO_2 und 0,09006 Grm. H_2O; entsprechend 0,0948 Grm. C und 0,010 Grm. H.

0,2460 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 60,2 Ccm. N bei 14° und 752 Mm.; entsprechend 0,0702 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
C_8	96	49,48 C	49,24 % C
H_{10}	10	5,15 H	5,19 „ H
N_4	56	16,49 N	17,04 „ N
O_2	32	28,88 O	28,53 „ O
M	194	100,00	100,00 %

Terephtalsäuredihydrazid krystallisirt aus Wasser in kleinen, filzigen Nadeln. Es ist ausserordentlich schwer löslich in allen Lösungsmitteln wie Wasser, verdünntem Alkohol, Eisessig, unlöslich in absolutem Alkohol und Aether. 1 Lit. Wasser löst etwa 1 Grm. beim Kochen auf. Die Verbindung wird am besten aus heissem Eisessig oder heisser verdünnter Schwefelsäure umkrystallisirt. Sie schmilzt erst oberhalb 300°. Durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt bildet sie in Ammoniak, Stickstoff und Terephtalsäure. Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung werden von dem Dihydrazid in der Kälte reducirt. Gegen Kochen mit Alkalien und Säuren ist Terephtaldihydrazid ausserordentlich beständig und wird viel schwerer durch diese Mittel gespalten, wie die übrigen Phtalhydrazide.

Terephtaldihydrazidchlorhydrat,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHNH_2HCl\\CONHNH_2HCl\end{matrix}\right. .$$

Man reibt das Hydrazid mit concentrirter Salzsäure in einer Schale an und digerirt dann einige Zeit auf dem Wasserbade. Die erstarrte Masse wird abgesaugt und mit absolutem Alkohol ausgewaschen.

Salzsaures Terephtaldihydrazid ist ziemlich schwer löslich, und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen.

0,2794 Grm. gaben, in salpetersaurem Wasser mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2838 Grm. AgCl; entsprechend 0,0703 Grm. Cl.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_4O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl_2	71,0	26,59 Cl	25,17 % Cl.

Benzalterephtaldihydrazid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHN:CHC_6H_5\\CONHN:CHC_6H_5\end{matrix}\right. .$$

Schüttelt man die Lösung des Chlorhydrates mit wenig Benzaldehyd, so scheidet sich das Condensationsprodukt alsbald in weissen, voluminösen Flocken ab. Dieselben werden abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen. In Alkohol ist die Verbindung ausserordentlich schwer löslich. Um sie rein zu erhalten, krystallisirt man 4—5 Mal aus 70-procentigem Alkohol um.

0,3050 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 36 Ccm. N bei 15° und 752 Mm.; entsprechend 0,0517 Grm. N.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	15,13 N	13,77 % N.

Acetonylterephtaldihydrazid,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CONHN:C(CH_3)_2\\CONHN:C(CH_3)_2\end{matrix}\right. .$$

Erwärmt man längere Zeit Terephtaldihydrazid mit überschüssigem Aceton auf dem Wasserbade und filtrirt vom Ungelösten ab, so scheidet sich die gesuchte Verbindung in kleinen, warzenförmigen Krystallen vom Schmelzp. 261°—262° aus.

0,1381 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 24,8 Ccm. N bei 23° und 762 Mm.; entsprechend 0,028 Grm. N.

	Berechnet für $C_{14}H_{18}N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	20,07 N	20,27 % N.

Terephtaldihydrazinacetessigäthylester,

$$C_6H_5\left\langle\begin{matrix}CONHN:C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_2COOC_2H_5\end{matrix}\right.\\CONHN:C\left\langle\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. ,$$

erhält man nach dem analogen Verfahren, wie solches bei der Darstellung des Isophtalylhydrazinacetessigesters angegeben ist.

Terephtalylhydrazinacetessigester bildet gelbliche, körnige Krystalle vom Schmelzp. 240°, welche sich sehr leicht schon

durch blosses Erwärmen mit wenig Wasser in eine gelbe Schmiere verwandeln. Dabei entsteht Acetessigester.

0,1253 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 15 Ccm. N bei 13° und 762 Mm.; entsprechend 0,0177 Grm. N.

	Berechnet für $C_{20}H_{27}N_4O_6$:		Gefunden:
N_4	56	13,40 N	14,12 % N.

Formalterephtaldihydrazin,

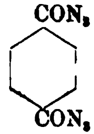
$$C_6H_4\begin{cases}CONHN:HCH\\CONHN:HCH\end{cases},$$

entsteht wie die Benzalverbindung aus dem Hydrazid und Formaldehyd als unlösliches, graues, sehr schwer verbrennbares Pulver, welches bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0,1316 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 28,8 Ccm. N bei 24° und 762 Mm.; entsprechend 0,0323 Grm. N.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_2$:		Gefunden:
N_4	56	25,70 N	24,45 % N.

Terephtaldiazid,



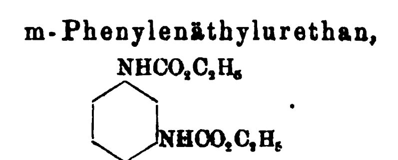
Zur Darstellung des Terephtaldiazids verfährt man nach der beim Isophtalazid beschriebenen Methode. Man löst das Chlorhydrat des Säurehydrazids in Wasser und fügt zwei Moleküle Nitrit unter sorgfältiger Kühlung hinzu. Sofort beginnt die Abscheidung des Azids in weissen, an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmenden Flocken. Dieselben werden abgesaugt, mit Wasser und absolutem Alkohol gewaschen und im evacuirten Exsiccator getrocknet. Man hat hier nicht nöthig, die Flüssigkeit auszuäthern, da sich sogleich der grösste Theil des Azids abscheidet. Nach einigem Stehen setzen sich in dem Filtrate noch weisse Flocken des Azids ab. Das Produkt wird aus Aceton umkrystallisirt.

0,1270 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 41,6 Ccm. N bei 13° und 756 Mm.; entsprechend 0,0489 Grm. N.

	Berechnet für $C_8H_4N_6O_2$:		Gefunden:
N_6	84	38,9 N	38,50 % N.

Terephtaldiazid ist in Aether und Aceton leicht löslich und scheidet sich aus letzterem in farblosen Tafeln vom Schmelzp. 110° aus. „Die Krystalle sind", wie Hr. Dr. Stolley gütigst mittheilte, „triklin, indem im polarisirten Licht zu allen Kanten schiefe Auslöschung erfolgt. Die Krystallflächen werden am einfachsten den drei Axen entsprechend als Brachypinakoïd Makropinakoïd und Basis aufgefasst." Terephtaldiazid zerfällt beim Kochen mit Alkali leicht unter Abspaltung von stickstoffwasserstoffsaurem Alkali. Die explosiven Eigenschaften sind ähnlich wie diejenigen des Isophtalazids. Während das fein vertheilte Rohprodukt nur unter Aufflackern verbrennt, explodiren die aus Aether oder Aceton erhaltenen grossen Krystalle mit dumpfem Knall.

m-Phenylenäthylurethan,



Man suspendirt Isophtalazid in über geglühtem Kupfervitriol getrocknetem Alkohol und erwärmt zunächst gelinde auf dem Wasserbade. Schon gegen 40°—50° beginnt eine reichliche Gasentwicklung; wenn dieselbe durch weiteres Erwärmen beendet ist, hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols das Urethan als weisse, krystallinische Masse.

0,0954 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 8,8 Ccm. N bei 14° und 764 Mm.; entsprechend 0,0104 Grm. N.

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O_4$:			Gefunden:
N_2	28	11,1 N	10,6 % C

m-Phenylenurethan ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn ausserordentlich leicht löslich. Aus Ligroïn erhält man es in Täfelchen vom Schmelzp. 143°—145°. Der Körper zerfällt beim Erhitzen mit Mineralsäuren in m-Phenylendiaminchlorhydrat, Kohlensäure und Alkohol. Es wurde 1 Grm. Urethan mit conc. Salzsäure 2 Stunden lang im Rohr auf 120° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft, und der krystallisirte Rückstand von salzsaurem m-Phenylendiamin aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0,1129 Grm. gaben, in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,1779 Grm. AgCl; entsprechend 0,04848 Grm. Cl.

Berechnet für $C_6H_{10}N_2Cl_2$:			Gefunden:
Cl_2	71,0	39,22 Cl	39,04 % Cl.

Beim Oeffnen des Rohres entwich Kohlensäure. Der entstandene Alkohol wurde in der Flüssigkeit durch die Jodoform-Reaction nachgewiesen.

m-Phenylenharnstoff,

NH
CO.
NH

Kocht man Isophtalazid längere Zeit mit Wasser, so färbt sich die Flüssigkeit burgunderroth und das Azid verwandelt sich unter Kohlensäure- und Stickstoff-Entwicklung in ein körniges, violettes Pulver, ohne vorher in Lösung gegangen zu sein. Das Produkt wurde abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht; dasselbe konnte in Folge seiner Unlöslichkeit aus keinem Mittel umkrystallisirt werden.

0,0680 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,0488 Grm. CO_2 und 0,0286 Grm. H_2O; entsprechend 0,0416 Grm. C und 0,0032 Grm. H.

0,1866 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 21,8 Ccm. N bei 12° und 764 Mm.; entsprechend 0,0260 Grm. N.

Berechnet für $C_7H_6N_2O$:			Gefunden:
C_7	84	62,70 C	61,17 % C
H_6	6	4,47 H	4,70 „ H
N_2	28	11,93 N	15,10 „ N
O	16	20,90 O	19,03 „ O
M	134	100,00	100,00 %.

m-Phenylenharnstoff stellt ein körniges Pulver von schwach violetter Färbung dar und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln vollkommen unlöslich. Derselbe konnte nicht farblos erhalten werden wie die von W. Michel und Zimmermann[1]) aus Phosgen und m-Phenylendiamin dargestellte Verbindung, die im Uebrigen dieselben Eigenschaft zeigt.

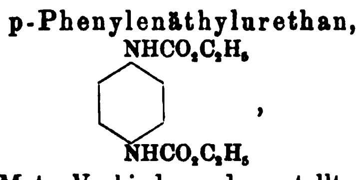
---

[1]) Ber. 14, 2177.

Isophtalazid und Brom.

Isophtalazid wurde durch Kochen mit Brom in Chloroformlösung nicht angegriffen. Es trat keine Gasentwicklung auf. Nach dem Verdunsten wurde der unveränderte Körper zurückerhalten.

p-Phenylenäthylurethan,



wurde wie die Meta-Verbindung dargestellt. Es bildet farblose, tafelförmige Krystalle vom Schmelzp. 195°. Es zeigt annähernd dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie m-Phenylenurethan und lässt sich am besten aus Ligroïn umkrystallisiren.

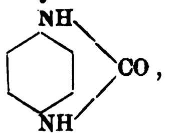
Der Körper lieferte beim Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr auf 150° p-Phenylendiamin, Alkohol und Kohlensäure. Der Röhreninhalt wurde zur Trockne verdampft und das salzsaure Paraphenylendiamin aus Salzsäure umkrystallisirt.

1. 0,1665 Grm. gaben, in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,2646 Grm. AgCl; entsprechend 0,0654 Grm. Cl.

2. 0,2130 Grm. gaben, in salpetersaurer Lösung mit $AgNO_3$ gefällt, 0,3360 Grm. AgCl; entsprechend 0,0831 Grm. Cl.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_6H_{10}N_2Cl_2$:		1.	2.
Cl_2	71	39,22 Cl	39,29 Cl	39,02 % Cl.

p-Phenylenharnstoff,



wurde wie die Meta-Verbindung dargestellt. Er bildet ein in allen Mitteln unlösliches, etwas röthlich gefärbtes Krystallpulver.

0,0904 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 16,5 Ccm. N bei 16° und 770 Mm; entsprechend 0,0195 Grm. N.

	Berechnet für $C_7H_6N_2O$:		Gefunden:
N_2	28	20,9 N	20,57 % N.

Die Zersetzungsprodukte des Terephtaläthylesterazids mit Wasser und Alkohol wurden noch nicht untersucht.

Kiel, im November 1895.

Ueber eine neue Hydroxylirungsmethode in der Anthrachinonreihe;

von

L. Wacker.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium desselben in München.)

Anthrachinon und Derivate desselben, welche schon Hydroxylgruppen im Moleküle enthalten, lassen sich durch Einwirkung von Persulfaten in schwefelsaurer Lösung hydroxyliren. Die hydroxylreichen Verbindungen bilden sich dabei immer in Form ihrer Schwefelsäureester, welche durch ihre Wasserlöslichkeit charakterisirt sind und sich durch Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure in die Polyoxyanthrachinone umwandeln lassen.

Die Bildung der hydroxylreichen Oxyanthrachinone (violetten bis blauen Farbstoffe) ist somit davon abhängig, ob die Schwefelsäure in der Lage ist, Substitutionswirkungen auszuüben. Ist diese Möglichkeit nicht vorhanden, so bilden sich selbst bei Anwendung eines Ueberschusses an Persulfat keine violetten Farbstoffe oder Cyanine. Dem zufolge erhält man bei Anwendung von Schwefelsäure von etwa 66° Bé oder von schwachrauchender Säure bei sehr niedriger Temperatur lediglich niedrig hydroxylirte Farbstoffe.

Aus der folgenden tabellarischen Uebersicht ist die hervorragende Rolle der Säureconcentration und Temperatur klar ersichtlich.

Ausgangs-materialien	Arbeitsbedingungen			
	Schwefelsäure von 66° Bé u. etwa 2 Thle. Persulfat	In schwach rauchender Schwefelsäure		
		bei 20°—50° mit 1—2 Thln. Persulfat	bei 80°—150°	
			mit 2 Thln. Persulfat	mit 4 und mehr Thln. Persulfat
Anthrachinon	Monooxy-anthrachinon	Theilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	Theilweise Einwirkung unter Cyaninbildung	Cyanin
Alizarin	Ohne wesentl. Einwirkung	Purpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrapurpurin	Oxyanthra-purpurin	Oxyanthra-purpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Flavopurpurin	Oxyflavo-purpurin	Oxyflavo-purpurin	Violetter Farbstoff	Cyanin
Anthrachryson	—	—	—	Cyanin

1. Darstellung von Monooxyanthrachinon, bezw. Blaustich-Alizarin.

1 Theil Anthrachinon wird in 10 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und so viel Ammoniumpersulfat (etwa 2 Theile) langsam eingerührt, dass noch keine Chinizarinbildung bemerkbar geworden ist, was an der Farbe der Auflösung einer Probe in verdünnter Natronlauge erkenntlich erscheint, welche braungelb sein soll.

Die gelbe Anthrachinonlösung in Schwefelsäure färbt sich während des Eintragens des Persulfates intensiv roth. Nach beendigtem Oxydationsprocess, also wenn etwa 2 Theile Persulfat eingetragen sind, giesst man in Wasser, filtrirt und kocht wiederholt mit Natronlauge aus. Es bleibt dann im Rückstand unverändertes Anthrachinon, während das Natriumsalz des Monooxyanthrachinons in Lösung geht. Aus dieser Lösung lässt sich das β-Oxyanthrachinon durch Ansäuern isoliren und ist nach dem Umkrystallisiren durch Schmelzpunkt und Eigenschaften leicht mit dem m-Oxyanthrachinon zu identificiren.

Das Monooxyanthrachinon liefert beim Verschmelzen mit Aetzalkalien und Oxydationsmitteln bekanntlich Alizarin. Dieses neue Verfahren hat vor dem technisch üblichen den Vorzug, dass man lediglich Blaustich-Alizarin, d. h. kein Flavo- und Anthrapurpurin gewinnt. Bei der Sulfurirung des Anthrachinons entstehen unvermeidlicher Weise neben der Monosulfosäure auch Disulfosäuren. Es muss dem zufolge neben dem Blaustich auch der aus den Disulfosäuren entstehende Gelbstich (Flavo- und Anthrapurpurin) fabricirt werden. Da das Blaustich-Alizarin nicht allein zur Darstellung der beiden Nitroalizarine und des Alizarinblaus in grosser Menge gebraucht wird und seiner blauen Nuance wegen auch vom Färber mehr begehrt ist, so ist die Möglichkeit einer Anhäufung von Gelbstich in den Farbenfabriken leicht gegeben. Wie man nach Perkin aus dem Chloranthracen Gelbstich-Alizarin unabhängig von Blaustich zu fabriciren im Stande ist, wird man aus Monooxyanthrachinon lediglich Blaustich herstellen können, vorausgesetzt, dass es gelingt, das Persulfat billig genug zu erhalten.

2. Darstellung von Chinizarin, Alizarin und Purpurin.

Verwendet man unter den nach 1. geschilderten Bedingungen mehr (bis zu 6—7 Theilen) Ammonpersulfat, so geht die Oxydation des Monooxyanthrachinons weiter, und es bilden sich isomere Dioxyanthrachinone wie Chinizarin und Alizarin[1]) sowie auch Oxydationsprodukte dieser Körper wie Purpurin. Die Isomeren und die Oxydationsprodukte derselben lassen sich durch Auskochen mit Alaunlösung und fractionirte Krystallisation des Rückstandes aus Eisessig einigermaassen trennen. Von technischer Bedeutung sind diese Gemische nicht.

Theoretisch interessant ist, dass sich aus

CO ... OH ... CO — β-Oxyanthracinon — durch Oxydation — CO OH ... CO OH — Chinizarin

bilden kann. Es ist also anzunehmen, dass eine Umlagerung der Hydroxyle stattfindet; dieselbe Erscheinung, wie sie in Patent Nr. 86630 beschrieben wurde, wo sich aus β-Oxyanthrachinon bei der Oxydation gleichfalls Chinizarin bildet.

3. Purpurin, Oxyanthrapurpurin und Oxyflavopurpurin.

a) Purpurin.

1 Theil Alizarin wird in 20 Theilen eines Gemisches aus 18 Theilen käuflichem Oleum von etwa 25 % Anhydridgehalt und 2 bis 4 Theilen Schwefelsäure von 66° Bé gelöst und etwa 2 Theile Persulfat von 4,8 % Gehalt an activem Sauerstoff[2]) bei einer Temperatur von 30° langsam ein-

---

[1]) Nach einer inzwischen erschienenen Mittheilung von Zurcher (Sitzung der Société Industrielle des Mühlhouse vom 10. April 1895, Chemiker-Ztg. Nr. 37 vom 8. Mai 1895) entsteht lediglich Alizarin. Diese kurze Mittheilung dürfte also im obigen Sinne richtig zu stellen sein.

[2]) Der Gehalt an activem Sauerstoff wurde titrimetrisch durch Bestimmung der Aciditätszunahme bei einstündigem Kochen der wässerigen Lösung am Rückflusskühler festgestellt.

gerührt bis eine Probe, in Wasser gegossen und filtrirt, sich nicht mehr mit der violetten Farbe des Alizarins, sondern mit der purpurrothen Farbe des Purpurins in überschüssiger Natronlauge auflöst. Ist die Schwefelsäure zu wenig concentrirt, so geht die Oxydation zu Purpurin unvollkommen vor sich; ist die Concentration der Schwefelsäure zu stark und die Temperatur zu hoch, so bilden sich in geringer Menge wasserlösliche Oxydationsprodukte, die Chrombeizen violett färben. Bei Einhaltung der geeigneten Concentration verläuft jedoch der Process glatt.

Beim Eintragen des Persulfats tritt lebhafte Reactionswärme auf, die durch Kühlung gemässigt wird. Zeigt die Probe die purpurrothe Färbung mit Natronlauge, so giesst man in kaltes Wasser. Man erhält dann im Gegensatz zur gelben Alizarin-Paste einen rothen Niederschlag, der filtrirt und mit Wasser gewaschen wird.

In trocknem Zustande bildet er ein dunkelrothes Pulver, das sich im Gegensatz zum Alizarin in Natronlauge mit purpurrother Farbe löst und die Eigenschaft besitzt, beim Stehen an der Luft zu verblassen. Mit kochender Alaunlösung erhält man eine feurigrothe, fluorescirende Lösung. Mit Kalkwasser giebt die heisse, wässrige Auflösung einen purpurrothen Lack. Der getrocknete Farbstoff sublimirt in rothen Nadeln, die bei 252° schmelzen, also den gleichen Schmelzpunkt besitzen wie das Purpurin.

b) Oxyanthrapurpurin.

1 Theil Anthrapurpurin wird in 20 Theilen einer Schwefelsäure gelöst, die beispielsweise monohydratisch sein kann und etwa 2 Theile eines Persulfats von 4,8% Gehalt an activem Sauerstoff langsam eingetragen, bis eine Probe sich nicht mehr mit der rothvioletten Farbe des Anthrapurpurins, sondern mit blauvioletter Farbe in Natronlauge löst. Man giesst alsdann in Wasser und filtrirt. Die Temperatur bei dem Process des Eintragens lässt man 50° nicht übersteigen. In trocknem Zustande bildet der Farbstoff ein ziegelrothes Pulver, das sich in Natronlauge mit bedeutend blauerer Farbe löst wie das Anthrapurpurin. Auch die Auflösung in concentrirter Schwefelsäure ist feuriger und blauer als diejenige des Ausgangsmaterials. Gebeizte Stoffe werden in blaueren Nuancen gefärbt

wie von Anthrapurpurin. In kochender Alaunlösung löst sich der Farbstoff mit rosarother Farbe und lässt sich aus dieser Lösung durch Mineralsäure in gelbrothen Flocken abscheiden.

In analoger Weise liefert auch Flavopurpurin ein Produkt, das sich in Natronlauge mit blauerer Farbe löst wie das Ausgangsmaterial, welche Eigenschaft auch auf Beizen zum Ausdruck kommt.

Von dem in Patentschrift Nr. 67061 beschriebenen Oxyanthra- und Oxyflavopurpurin unterscheiden diese Farbstoffe sich dadurch, dass sie sich in Natronlauge mit blauerer Farbe wie die zugehörigen Ausgangsmaterialien lösen, im Gegensatz zu den dort beschriebenen, die mit gelberer Farbe in Lösung gehen.

4. Chrombeizen violett färbende Anthrachinonderivate.

1 Theil Alizarin wird in 10 Theilen schwach rauchender Schwefelsäure von 5% bis 25% Anhydridgehalt gelöst und bei einer Temperatur von 80°—150° 2 bis 3 Theile eines Persulfats langsam eingetragen. Man giesst alsdann in kaltes Wasser, filtrirt, wenn unlöslicher Farbstoff vorhanden ist, salzt aus, und erhält so braune Flocken des ausgesalzenen Farbstoffs, der durch Auswaschen mit Kochsalzlösung säurefrei zu erhalten ist und dann direct zum Färben verwendet werden kann. Er bildet in trocknem Zustande ein braunes, in Wasser mit gelbrother Farbe lösliches Pulver, das sich in Natronlauge mit violetter Farbe löst. Mit concentrirter Schwefelsäure erhält man eine violette Lösung. Beim Erhitzen dieser Lösung auf 140° lässt sich ein brauner, in Wasser schwer löslicher Farbstoff erhalten. Es ist jedoch nicht nöthig, den ausgesalzenen Schwefelsäureester mit concentrirter Schwefelsäure zu verseifen, sondern man kann direct nach dem Eintragen des Persulfats, ohne auszusalzen, 2 Volume Schwefelsäure von 66° Bé zumischen und auf 140° erhitzen.

Aehnlich wie beim Alizarin verläuft die Reaction auch beim Flavo- und Anthrapurpurin, doch bilden sich die Schwefelsäureester der Oxydationsprodukte schon bei niedrigerer Temperatur (etwa 60° bis 90°), auch ist etwas weniger Persulfat erforderlich wie beim Alizarin, um die vollkommene Wasserlöslichkeit der Reactionsprodukte zu erzielen.

5. Farbstoffe der Cyaninreihe.

1 Theil Anthrachinon wird in 20 Theilen Schwefelsäure von etwa 20 % Anhydridgehalt gelöst und 5 bis 6 Theile Persulfat bei einer Temperatur von 80° bis 140° langsam unter Umrühren eingetragen. Die Reactionsmasse nimmt dabei eine dunkelbraune bis dunkelgrüne Farbe an. Nach dem Eintragen erhitzt man noch ca. 1 Stunde lang auf 140°. Hierauf werden 40 Theile Schwefelsäure von 60° bis 66° Bé zugesetzt und 2 Stunden auf 140° erhitzt. Beim Eingiessen in Wasser fällt dann der Farbstoff in braunen Flocken aus.

Oder aber man giesst die oben geschilderte dunkelgrüne Reactionsmasse in kaltes Wasser, filtrirt und salzt mit Kochsalz oder Chlorkalium aus. Das ausgesalzene Produkt liefert nach dem Trocknen beim Erhitzen mit 5 bis 10 Theilen Schwefelsäure von 66° auf etwa 140° das in Wasser unlösliche Cyanin, welches beim Eingiessen in Wasser in braunen Flocken ausfällt.

Der Farbstoff zeigt in trocknem Zustande ein dunkelgrünes Aussehen, besitzt wenig Krystallisationsfähigkeit und giebt mit concentrirter Schwefelsäure die blaue, fluorescirende Lösung. Chrombeizen färbt er blau.

Leichter als das Anthrachinon lassen sich Anthrachinonderivate, welche schon Hydroxylgruppen im Molekül enthalten, oxydiren, so wurden z. B. die Farbstoffe isolirt und ausgefärbt, welche entstehen aus Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin, sowie aus dem Anthrachryson.

6. Farbstoffe aus Oxyanthrachinonsulfosäuren.

An Stelle der Oxyanthrachinone, wie Alizarin, Flavo- und Anthrapurpurin, können auch die Sulfosäuren dieser Farbstoffe als Ausgangsmaterial dienen. Es ist natürlich nicht nöthig, diese Sulfosäuren erst zu isoliren, sondern die Oxydation schliesst sich direct an den Sulfurirungsprocess an, z. B.:

1 Theil Alizarin wird in 10 Theilen Schwefelsäure von 20 % Anhydridgehalt eingetragen und durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° sulfurirt. Man lässt jetzt auf 50° abkühlen,

trägt langsam unter stetem Umrühren 1$^1/_2$ bis 2 Theile Ammonpersulfat ein und erhitzt zum Schluss noch einige Zeit auf 100^0. Durch Eingiessen in Wasser und Aussalzen mit Chlorkalium wird der Farbstoff isolirt.

Nachfolgende Tabelle zeigt die Eigenschaften einer Reihe auf diese Weise hergestellter Farbstoffe.

Farbstoff aus	Lösung in					
	Wasser	Schwefelsäure 66° Bé	Oleum 20%	Soda	Natronlauge	Ammoniak
Alizarinsulfosäure und 1$^1/_2$ bis 2 Thle. Persulfat	Gelbroth	Gelbroth	Blaustichigroth	Roth, durch Ueberschuss-Fällung	Rothviolett	Violettroth
Flavopurpurinsulfosäure und 2 bis 3 Thle. Persulfat	Roth	Violett	Violett bis blau	Roth, Bildung eines schwer löslichen Salzes	Roth, schwer lösliches Salz	Roth, schwer lösliches Salz
Anthrapurpurinsulfosäure und 2 bis 3 Thle. Persulfat	Roth	Rothviolett	Blauviolett	Rothviolett	Blauviolett	Violett
Anthrachrysonsulfosäure und 2 bis 4 Thle. Persulfat	Schwer löslich m. rother Farbe	Violett	Blau	Schwer lösliches rothes Salz	Schwer lösliches blauviolettes Salz	Rothviolett, b. Erwärm. blaue Lösung

Zur Kenntniss der Para-Toluolsulfinsäure;

von

E. von Meyer.

(Vorläufige Mittheilung.)

Obwohl durch die eingehenden Untersuchungen von R. Otto und seinen Schülern, sowie von andern Chemikern die Sulfinsäuren gründlich durchforscht zu sein scheinen, giebt es doch noch manche Lücken. Die aus dem Para-Toluolsulfonchlorid leicht zu gewinnende Sulfinsäure lud zum Studium ein. Hier seien, vorbehaltlich eingehenden Berichtes, einige kurze Mittheilungen über das Verhalten dieser Säure gemacht.[1])

Nach dem Vorgang von W. Königs[2]) wurde aus p-Toluolsulfinsäure mittelst Natriumnitrits die Verbindung: $(C_7H_7SO_2)_2NOH$ (Ditoluolsulfhydroxamsäure) gewonnen; sie bildet weisse Kryställchen, die bei 147°—148° unter Zersetzung schmelzen. Von dem Verhalten des Hydroxylamins zur Sulfinsäure (s. unten) ausgehend, wurde die Condensation dieser Hydroxamsäure mit der p-Toluolsulfinsäure versucht: in der That gelingt dieselbe unter günstigen Bedingungen in Eisessiglösung. Gemäss folgender Gleichung bildet sich Tritoluolsulfonamid:

$$(C_7H_7SO_2)_2N(OH) + H.SO_2C_7H_7 = H_2O + (C_7H_7SO_2)_3N.$$

Das letztere bildet kleine weisse Krystalle von 186° Schmelzpunkt. — Die Entstehung der gleichen Verbindung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die in Eisessig gelöste p-Toluolsulfinsäure wurde nachgewiesen. Da dieses Tritoluolsulfonamid sicher mit der von R. Otto und Gruber[3]) dargestellten Verbindung (von 190° Schmelzpunkt) identisch ist, dieselben aber eine andere Zusammensetzung annehmen, so ist die Formel in obigem Sinne zu berichtigen. Auch die Annahme von W. Königs, nach der dieser Körper 1 At. Sauerstoff mehr enthalten sollte, dürfte wohl fraglich ge-

---

[1]) Directen Anlass zu dieser Notiz gab die Abhandlung von O. Piloty im letzten Heft der „Berichte" 29, 1559.

[2]) Ber. 11, 615 u. 1590.

[3]) Ann. Chem. 145, 19.

worden sein.[1]) Die gleichen Versuche mit Benzolsulfinsäure sind im Gange.

Versuche, die p-Toluolsulfinsäure mit Aldehyden in Reaction zu bringen, führten bei Anwendung von Formaldehyd zu einem bestimmten Ergebniss. Durch Auflösen von Sulfinsäure in 40% Formaldehydlösung (mit oder ohne Zusatz von Salzsäure) scheidet sich nach dem Einengen eine gut krystallisirende Verbindung von 90° Schmelzpunkt aus, die aus gleichen Molekülen der Componenten besteht, wahrscheinlich folgender Constitution: $C_7H_7.SO_2.CH_2OH$ (also p-Tolyloxymethylsulfon). Dass sie Hydroxyl enthält, ergab sich aus ihrer Acetyl- sowie Aethylverbindung (mittelst Essigsäureanhydrid, resp. Bromäthyl und Alkali dargestellt). — Mit einem anderen Aldehyd konnte die Sulfinsäure bisher nicht in Verbindung gebracht werden, vielmehr erfuhr sie dabei Zerlegung unter Bildung von p-Toluolsulfonsäure und „p-Toluoldisulfoxyd“ $C_7H_7SO_2.SC_7H_7$.

Auf meine Veranlassung hat Hr. cand. chem. Hälssig umfassende Versuche über Aminsalze der p-Toluolsulfinsäure ausgeführt, auch die Einwirkung der letzteren auf Oxime studirt. — Ammoniakgas fällt aus alkoholisch-ätherischer Lösung der Toluolsulfinsäure das Ammonsalz letzterer (bei 175° unter Zersetzung schmelzend). Wirkt dagegen Ammoniak unter Ausschluss von Wasser auf die Lösung der Säure in trocknem Benzol, so entsteht unter intramolekularer Umsetzung das p-toluolsulfonsaure Ammon, das ausfällt, und aus der Mutterlauge gewinnt man das „p-Toluoldisulfoxyd.“

Durch Vermischen von Lösungen der p-Toluolsulfinsäure in Alkohol mit gleichmolekularen Mengen Anilin, o- oder p-Toluidin, Xylidin etc. erhält man die gut krystallisirenden Salze der Sulfinsäure. — Das Anilinsalz erfährt beim Erhitzen eine merkwürdige Zersetzung; nachdem es bei 118° geschmolzen ist, spaltet es von 160° an Wasser ab, dem sich Toluol und schweflige Säure beimengen; es hinterbleibt ein in Alkohol mit prachtvoll blauvioletter Farbe löslicher Körper, der, zwar Farbstoff, doch sich nicht beständig genug erweist, um Verwendung zu finden. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen.

---

[6]) Vergl. auch Piloty, a. a. O. S. 1563.

Mit Phenylhydrazin, sowie mit Hydrazinhydrat verbindet sich die p-Toluolsulfinsäure zu gut krystallisirenden Salzen. Bei Anwendung von salzsaurem Phenylhydrazin wird die Sulfinsäure zum Theil in das p-Toluolsulfonphenylhydrazid: $C_7H_7SO_2.NH.NHC_6H_5$ umgewandelt, das auch aus dem p-Toluolsulfonchlorid mittelst Phenylhydrazins in weissen Nadeln (155° Schmelzp.) zu gewinnen ist; zum Theil geht dabei die Sulfinsäure in das Disulfoxyd: $C_7H_7SO_2S.C_7H_7$ über.

Versucht man das Hydroxylaminsalz der p-Toluolsulfinsäure darzustellen, so erhält man leicht statt dessen das Toluolsulfonamid:

$$C_7H_7SO_2H + H_2NOH = H_2O + C_7H_7SO_2NH_2.$$

Versuche, Aldoxime und Ketoxime in ähnlicher Weise mit der Sulfinsäure zu condensiren, führten nicht zu den erwarteten Verbindungen, gaben vielmehr unerwartete Resultate. Mit Acetoxim z. B. wurde wesentlich p-toluolsulfonsaures Ammon neben p-Toluolsulfonamid und Aceton gebildet. Benzaldoxim scheint mit 2 Mol. Sulfinsäure in Wechselwirkung zu treten.

Diese Versuche sind noch zu vervollständigen. — Mit Benzolsulfinsäure und anderen (namentlich o-Toluolsulfinsäure) werden Versuche in den oben angedeuteten Richtungen von Hrn. stud. Nake ausgeführt, worüber später zusammenfassend berichtet werden soll.

Dresden, 13. Juli 1896. Organ. chem. Laboratorium der techn. Hochschule.

Vinyltrimethylen;

von

G. Gustavson.

Bei der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf das Tetrabromhydrin des Pentaerythrits[1]) ($C(CH_2Br)_4$) habe ich einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich als Vinyltrimethylen (Styrol der Fettreihe $\left.\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right\rangle CH.CH:CH_2$) erwies.

Bei der Darstellung von Tetrabromhydrin ist es vortheil-

---

[1]) Tollens u. Wigand, Ann. Chem. 265, 319.

haft, statt 8 Gew.-Thln.[1]) PBr_3 nur 4 Gew.-Thle. PBr_3 auf 1 Gew.-Thl. Pentaerythrit zu nehmen. Die Reaction geht wahrscheinlich nach den Gleichungen vor sich:

$$3 C_5H_8(OH)_4 + 4 PBr_3 = 3 C_5H_8Br_4 + 4 PH_3O_3,$$
$$4 PH_3O_3 + PBr_3 = PH_3O_4 + P_2 + 3 HBr.^{2)}$$

Nach zweistündigem Erwärmen der Röhren auf 100°, während welcher Operation sehr viel Bromwasserstoff sich bildet, welchen man entweichen lassen muss, erhitzt man die Röhren im Kanonenofen bei 150° mindestens 20 Stunden lang. Beim Oeffnen der Röhren entweicht etwas Gas, welches hauptsächlich aus PH_3 besteht. Man entfernt aus den Röhren das Tetrabromhydrin mittelst heissen Wassers, wäscht einige Male mit Wasser und verwendet es dann ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Vinyltrimethylens.

Um letzteres zu bekommen, nimmt man gleiche Gewichtstheile Zinkstaub und Tetrabromhydrin. Wenn man zur Operation nicht getrocknetes Tetrabromhydrin verwendet, so berechnet man die nöthige Quantität vom Zinkstaub aus dem Pentaerythrit, weil die Ausbeute von Tetrabromhydrin nach meinem Verfahren bis zu 90% beträgt. Man überschichtet im Kolben die Mischung von Zinkstaub und Tetrabromhydrin mit wässrigem Alkohol von 40%—60% und verbindet den Kolben mit Kühler und zwar mittelst eines langen, verticalen Rohres (ungefähr 2 Decimeter), um den überdestillirenden Kohlenwasserstoff vom Alkohol möglichst frei zu bekommen. Das untere Ende des Kühlers verbindet man mit einer Vorlage, und als solche verwendet man am zweckmässigsten ein Rohr. Man kühlt die Vorlage mit Eiswasser. Den Kolben erwärmt man im Wasserbade. Die Reaction beginnt bei 60°—70°; man nimmt dann den Brenner fort und lässt die Reaction von selbst weiter gehen. Es destillirt der Kohlenwasserstoff mit kleinen Mengen Alkohol über. Um die letzten Antheile des Kohlenwasserstoffs zu destilliren, muss man das Wasserbad bis zum Sieden erwärmen. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass die Destillate beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr Kohlenwasserstoff abscheiden. Nun fügt man Wasser zu den

[1]) A. a. O.

[2]) Thorpe u. Tutton, Proc. of the Chem. Soc. 1891, 156.

Destillaten, hebt die Schicht des Kohlenwasserstoffs ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet mit Calciumchlorid. Schon beim ersten Destilliren des Kohlenwasserstoffs geht fast Alles innerhalb 2—3 Graden über. Im Kolben bleibt nur ein ganz unbedeutender, harziger Rückstand.

Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff ist ganz befriedigend; sie beläuft sich auf 70%—75% der aus dem Pentaerythrit berechneten Menge. Natürlich sind die Ausbeuten von den Dimensionen der Operation abhängig. Wenn man das Tetrabromhydrin aus 72 Grm. Pentaerythrit (8 Röhren, in jeder 9 Grm. Pentaerythrit) auf einmal verarbeitet, so bekommt man 25—26 Grm. Kohlenwasserstoff.

Der Kohlenwasserstoff siedet bei + 40°. Sein spec. Gew. ist ziemlich hoch. Bei $\frac{18^0}{4^0} = 0,7237$; bei $\frac{0^0}{4^0} = 0,7431$; bei $\frac{20^0}{0^0} = 0,7229$. Der Geruch des Kohlenwasserstoffs ist ziemlich stark, leicht zu erkennen, aber schwer zu charakterisiren: er gleicht etwas dem Geruch der Allylverbindungen, ist aber süsslicher.

0,1748 Grm. gaben 0,5638 Grm. CO_2 und 0,1905 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_5H_8:	Gefunden:
C	88,23	87,96 %
H	11,76	12,10 „ .

Der Kohlenwasserstoff verbindet sich mit Brom äusserst energisch. Die Versuche haben gezeigt, dass hierbei auf C_5H_8 nur zwei Atome Brom sich addiren. So z. B. 5 Grm. Kohlenwasserstoff waren gesättigt mit 11,9 Grm. Brom; die Theorie erfordert 11,76 Grm. Brom. Das Bromid, $C_5H_8Br_2$, siedet unter Druck von 50 Mm. bei 105°—108° und unter Atmosphärendruck bei 185°—190°; im letzten Falle zersetzt es sich merklich.

Die Analyse ergab für 0,188 Grm. Substanz 0,306 Grm. AgBr, d. h. 69,2% Brom. Die Theorie fordert für $C_5H_8Br_2$ 70,1% Brom.

Um die Constitution des Bromids zu ermitteln, habe ich es nach Eltekoff[1]) mit Bleioxyd und Wasser erhitzt. Das

[1]) Journ. d. russ. chem. Ges. 10, 211. Beilstein's Handb. 165.

Bromid erzeugt dabei einen Aldehyd und ein Keton. Silberoxyd oxydirt bei 100° den Aldehyd und lässt das Keton intact. Nach dem Verjagen des Ketons mit Dampfstrom habe ich beim Verdampfen des Filtrats im Exsiccator ein Silbersalz bekommen, welches in kleinen Warzen (aus Nadeln bestehend) krystallisirte.

Die Bestimmung des Silbers ergab 52,51 % und 52,11 % Ag. Wenn man für das Bromid die Constitution $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\! CH.CHBr.CH_2Br$ annimmt, so soll dasselbe ein Silbersalz $C_5H_7AgO_2$ erzeugen, und dieses Salz enthält 52,22 % Ag.

Um weitere Daten für die Constitution des Kohlenwasserstoffs zu bekommen, habe ich denselben mit Permanganat nach dem schönen Verfahren von G. Wagner oxydirt. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs vollzieht sich ziemlich schnell, und für 12,5 Grm. Kohlenwasserstoff braucht man 1800 Ccm. zweiprocentige Lösung von Permanganat, bis bleibende Färbung eintritt. Obgleich diese Menge von Permanganat gross genug ist, um 12,5 Grm. Kohlenwasserstoff in $C_5H_8(OH)_4$ zu verwandeln, bildet sich diese Verbindung nicht, wohl aber das Glycol, $C_5H_8(OH)_2$, und seine weiteren Oxydationsprodukte. Mittelst Aethers wurden 8 Grm. Glycol extrahirt. Das Glycol siedete bei 115° unter Druck von 30 Mm. und bei 206°—207° unter Atmosphärendruck (756 Mm). Dasselbe erscheint als eine syrupöse Flüssigkeit von süssem Geschmack. Beim Abkühlen bis —20° erstarrt das Glycol nicht, verwandelt sich aber in eine fast unbewegliche durchsichtige Masse. Das spec. Gew. ist bei $\frac{0^0}{0^0} = 1{,}094$; bei $\frac{20^0}{0^0} = 1{,}059$.

0,168 Grm. gaben 0,3607 Grm. CO_2 und 0,1552 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_{10}O_2$:	Gefunden:
C	58,82	58,55 %
H	9,80	10,26 „ .

Das Glycol reagirt sehr schnell mit Bromwasserstoff. Die untere Schicht, welche beim Erhitzen des Glycols mit rauchender Bromwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 100° sich bildet, enthält schon 10 Minuten nach dem Anfang des Erhitzens 67,2 % Brom, während die Berechnung für $C_5H_8Br_2$ 70,1 % Brom aufweist. Das weitere Erhitzen während 10 Stunden bei 100° hat nur zu Folge gehabt, dass die Hydroxylgruppen des Glycols vollständig mit Bromwasserstoff umgesetzt waren: es bildete sich kein Additionsprodukt des $C_5H_8Br_2$ mit Bromwasserstoff.[1]) Das Bromid siedete bei 185°—190° unter geringer Zersetzung.

---

[1]) Während dieser Arbeit habe ich mehrmals Gelegenheit gehabt zu constatiren, dass die Anhäufung von Halogenen in der Seitenkette die Aufschliessung des Trimethylenrings erschwert.

Die Analyse ergab für 0,134 Grm. Substanz 0,2205 Grm. AgBr, d. h. 70,01 % Br. Für $C_5H_8Br_2$ berechnet man 70,1 % Br.

Beim Oxydiren des Glycols mit Salpetersäure entsteht $\alpha\gamma$-Oxyglutarsäure. Dieselbe hinterbleibt als eine syrupöse Flüssigkeit, wenn man die Mischung von 2 Grm. Glycol, 35 Ccm. Salpetersäure (1,38) und 25 Ccm. Wasser im Wasserbade verdampft unter öfterem Zufügen von Wasser. Die Säure war mit Zinkcarbonat siedend gesättigt. Beim Verdampfen der Lösung erhält man sehr reichliche Krystallisation.

0,3384 Grm. Zinksalz haben beim Trocknen bei 125° 0,068 Grm. Wasser verloren. 0,2704 Grm. des entwässerten Salzes gaben 0,102 Grm. Zinkoxyd. Oxyglutarsaures Zink, $C_5H_6ZnO_5 + 3H_2O$, enthält 20,37 % Wasser und 30,80 % Zink; gefunden 20,09 % Wasser und 30,26 % Zink.[1])

[1]) Die Untersuchung der Säuren, welche sich bei der Oxydation des Glycols und des Vinyltrimethylens bilden, hat gezeigt, dass der Process ziemlich complicirt verläuft. Unter den flüchtigen Säuren habe ich die Bildung von Ameisensäure (Reduction von Sublimat), sowie von kleinen Mengen seiner Homologen nachgewiesen. Die festen Säuren wurden mit Aether aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung extrahirt. Sie erscheinen als eine krystallinische Masse, welche mit einer syrupösen Flüssigkeit durchtränkt ist. Die Bearbeitung der Masse mit Chloroform lässt Bernsteinsäure ungelöst (Schmelzp. 185°; 0,1177 Grm. Substanz gaben 0,1752 Grm. CO_2 und 0,0533 Grm. H_2O, d. h. 40,59 % C und 5,03 % H. $C_4H_6O_4$ enthält 40,67 % C und 5,08 % H.) Chloroform nimmt Oxyglutarsäure und Glutarsäure (!) auf. Die Krystalle der letzten Säure waren von der syrupösen Flüssigkeit, welche sie durchtränkte, durch Liegen auf porösem Teller befreit. Sie schmolzen bei 95° und verflüchtigten sich beim Erhitzen fast ohne Rückstand. 0,1252 Grm. Substanz gaben 0,2095 Grm. CO_2 und 0,0646 Grm. H_2O, d. h. 45,63 % C und 5,73 % H. Glutarsäure enthält 45,45 % C und 6,06 % H. Es wurde auch das Zinksalz der Säure analysirt. Die Analyse ergab 33,19 % Zn; Glutarsaures Zink enthält 33,33 % Zn. Was die Oxyglutarsäure betrifft, so habe ich dieselbe fast immer nur in kleinen Quantitäten gefunden. Es scheint, dass sie in etwas grösserer Quantität sich bildet, wenn man das Glycol mit einprocentiger Permanganatlösung oxydirt. Die Trennung der Oxyglutarsäure von der Glutarsäure bietet grosse Schwierigkeiten. Trotzdem war es mir gelungen, einige Salze der Oxyglutarsäure abzuscheiden. So habe ich aus den Oxydationsprodukten des Glycols ein Kalksalz bekommen, welches die Eigenschaften des $\alpha\gamma$-oxyglutarsauren Kalks besass; es krystallisirte nicht, und wurde aus der eingeengten Lösung mittelst Alkohols abgeschieden. Das entwässerte Salz wurde analysirt. Die Analyse ergab 21,99 % Ca; oxyglutarsaurer Kalk enthält 21,50 % Ca. Es war auch aus den Oxydationsprodukten des Glycols ein Silbersalz ausgeschieden, welches alle Eigenschaften des Silbersalzes der Oxyglutarsäure besass. Die Bestimmung des Silbers gab 59,68 % Ag; die Theorie fordert 59,6 % Ag. Ich meine aber, auf reichliche Bildung der Oxyglutarsäure bei der Oxydation des Glycols mittelst Salpetersäure fussend, dass auch hier die Oxyglutarsäure das Hauptoxydationsprodukt ist. Sie zerfällt aber in Folge der secundären Reactionen vielleicht nach der Gleichung:

$$2C_5H_8O_5 = C_5H_8O_4 + C_4H_6O_4 + CH_2O_2.$$

Diese Frage ist von mir bis jetzt nicht näher untersucht. Aus den angeführten Daten kann man wohl die Folgerung ziehen, dass bei der Oxydation des Glycols und Vinyltrimethylens zu den Säuren die Aufschliessung des Trimethylenrings sich vollzieht, selbst bei der Einwirkung

Das Glycol oxydirt sich also wie folgt:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>CH.CH.OH.CH_2OH + H_2O =$$

$$CH_2OH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2OH$$

$$CH_2OH.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2OH + O_4 = 2H_2O + COOH.CH_2.CH_2.CHOH.COOH.$$

Die angeführten Thatsachen machen schon das Vorhandensein des Trimethylenrings in dem untersuchten Kohlenwasserstoff sehr wahrscheinlich. Weiter sind noch einige Daten über die Bedingungen der Aufschliessung des Trimethylenrings gesammelt worden. Hierher gehört die Einwirkung des Broms auf das Bromid $C_5H_8Br_2$, welches direct aus Kohlenwasserstoff und Brom dargestellt wurde. Wenn man dieses Bromid mit der etwa molekularen Menge Brom in ein Rohr einschliesst und das Gemenge dem directen Sonnenlichte aussetzt, so verschwindet die Farbe des Broms allmählich, die Reaction aber nimmt sehr viel Zeit in Anspruch. In einem Falle dauerte sie vom 11. Mai bis 20. Juni 1895, im andern Falle vom 19. Februar bis 10. Mai 1895. Nach eingetretener Entfärbung wurden die Röhren in den Flaschen bei Gegenwart von Wasser zertrümmert, und die Menge der Bromwasserstoffsäure durch Titration ermittelt. Es ergab sich, dass in beiden Fällen die Resultate ziemlich gleich waren: 60% der angewendeten Menge von Brom wurden zur Addition verbraucht und 40% zur Bromirung.

Die Lösungen von rauchender Bromwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure schliessen den Trimethylenring des Kohlenwasserstoffs ebenfalls auf. Es wurde nachgewiesen, dass die Bromwasserstoffsäure beim Zusammenbringen mit dem Kohlenwasserstoff, während drei Tagen bei gewöhnlicher Temperatur, ausser C_5H_9Br, auch nachweisbare Mengen von dem Bromid $C_5H_{10}Br_2$ erzeugt. Beim Erwärmen des Kohlenwasserstoffs mit rauchender Chlorwasserstoffsäure auf 100° während 10 Stunden bilden sich die Chloride C_5H_9Cl und $C_5H_{10}Cl_2$. Ich beabsichtete, den Verlauf des Bromadditionsvorganges im Sonnenlichte auf die ausfractionirten Verbindungen C_5H_9Cl und C_5H_9Br zu untersuchen, es ergab sich aber, dass das Brom zugleich substituirend auf diese Verbindungen einwirkt, unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff.

Einen nicht uninteressanter Fall der Aufschliessung des Trimethylenringes habe ich beobachtet, indem ich Zink und die alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff auf die Verbindung des Vinyltrimethylens mit Jodwasserstoff, C_5H_9J, einwirken liess. Bei diesem Versuch bildete sich nicht das er-

---

der einprocentigen Permanganatlösung; die Anlagerung der Elemente des Wassers aber, welche bei diesem Process stattfindet, erfolgt nicht in der erwarteten Ordnung, sondern umgekehrt.

wartete Aethyltrimethylen[1]), wohl aber der Kohlenwasserstoff, welcher alle Eigenschaften des normalen Pentans besass. Der Chlorwasserstoff wirkte also aufschliessend auf den Trimethylenring, und Wasserstoff substituirte die Halogene in der entstandenen Verbindung.

Endlich habe ich das Lichtbrechungsvermögen des Kohlenwasserstoffs mittelst des Refractometers von Pulfrich untersucht. Die Resultate wurden berechnet nach der Formel

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2-2}\right)\frac{M}{d} = \mathfrak{M}.$$

Für das Natriumlicht wurden folgende Daten erhalten:

Bei 18,5° 51° 31′, d. h. n = 1,41255 . . . $\mathfrak{M}$ = 23,40,
Bei 20° 51° 41′, d. h. n = 1,41165 . . . $\mathfrak{M}$ = 23,39,
Berechnet für C_5H_8 mit einer doppelten Bindung = 22,6.

Es ist demnach die Molekularrefraction des Kohlenwasserstoffs bedeutend höher, als die Rechnung nach J. W. Brühl für die Formel C_5H_8 ⊧ ergiebt. Aber eben dieser Umstand zeigt, dass der Kohlenwasserstoff nichts anderes als Vinyltrimethylen ist. Es ist ja bekannt[2]), dass Styrol, Cinnamylderivate und mehrere andere aromatische Körper mit Seitengruppirungen, in welchen äthylenisch gebundene Kohlenstoffatome vorhanden sind, immer eine sehr beträchtliche Erhöhung der Refraction zeigen. Die Molekularrefraction des Kohlenwasserstoffs bestätigt also, dass derselbe ein Analogon vom Styrol ist.

Es vollzieht sich demnach eine Umlagerung der Atome bei der Bildung des Kohlenwasserstoffs aus dem Tetrabromhydrin des Pentaerythrits, wenn nur die Constitution des letzteren nicht eine andere, als die angenommene ist. Den Process der Umlagerung kann man sich so vorstellen, dass sich während der Reaction 1 Mol. Bromwasserstoff abscheidet und dann sich in anderer Richtung anlagert:

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2Br\\ \\CH_2Br\end{matrix} - HBr = \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CHBr\\ \\CH_2\end{matrix},$$

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CHBr\\|\\CH_2\end{matrix} + HBr = \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!>\!CH\,.\,CHBr\,.\,CH_2Br.$$

Es ist ja bekannt, dass Zinkbromid, ebenso wie Aluminiumbromid, ähnliche Processe hervorrufen kann. Der Umlagerungsprocess ergreift aber nur die eine Hälfte des Moleküls Tetrabromhydrin. Wenn man die Darstellung des Vinyltrimethylens in einem zugeschmolzenen Rohr vornimmt, welches 25 Stunden lang auf 100° erwärmt wird, so resultirt auch nur Vinyltri-

[1]) Aethyltrimethylen ist schon in unserem Laboratorium nach einem anderen Verfahren dargestellt und wird später beschrieben werden.

[2]) J. W. Brühl, Ber. 25, 173.

methylen und nicht Divinylmethan; also auch in diesem Falle erstreckt sich die Umlagerung nicht auf das ganze Molekül des Tetrabromhydrins.

Vom Vinyltrimethylen ausgehend, kann man zu mehreren Trimethylenverbindungen mit Seitengruppirungen gelangen. Zu solchen Verbindungen gehören: der secundäre Alkohol, welcher entsteht, wenn man das Additionsprodukt des Jodwasserstoffs und Vinyltrimethylen, C_5H_9J, mit Wasser verseift; Aethyltrimethylen, welches man aus demselben Jodid durch Reduction erhält, Aldehyd, Keton und Säure, welche aus dem Bromid des Vinyltrimethylens bei der Einwirkung von Bleioxyd und Wasser entstehen; der Kohlenwasserstoff, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C:C:CH_2$, dessen Bildung man erwarten kann bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Vinyltrimethylenbromid etc. Es ist auch interessant, die Polymerisationsprodukte des Vinylentrimethylens zu untersuchen: die vorläufigen Versuche haben gezeigt, dass Vinyltrimethylen beim Erwärmen für sich bis 200° in andere Kohlenwasserstoffe sich verwandelt; ein Theil derselben siedet bei ungefähr 150°. Im Laboratorium der Frauenhochschule in St. Petersburg ist die Bearbeitung aller dieser Fragen schon begonnen.

Ueber Aethylidentrimethylen;

von

G. Gustavson.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Aethylidentrimethylens diente das Additionsprodukt aus Jodwasserstoff und Vinyltrimethylen, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHJ.CH_3$. Um dasselbe zu bekommen, fügt man zu der bei 0° gesättigten Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig etwas weniger als die berechnete Menge von Vinyltrimethylen hinzu. Man kann für die Operation die gewöhnlichen Flaschen mit Glasstöpsel nehmen. Nach vorsichtigem Eingiessen des Vinyltrimethylens, was natürlich unter Abkühlung bis 0° vorzunehmen ist, bleibt das Vinyltrimethylen als obere Schicht über der Lösung des Jodwasserstoffs im Eisessig. Nun verstöpselt man die Flasche, bindet den Stöpsel mit Pergamentpapier fest und mischt vorsichtig die beiden Schichten. Man muss immer die Flasche bis auf 0° abkühlen, weil die Vereinigung des Vinyltrimethylens mit Jodwasserstoff unter Entwicklung von Wärme sich vollzieht. Wenn die Hauptreaction vorüber ist, lässt man die Flasche 12 Stunden lang

bei gewöhnlicher Temperatur stehen; dann giesst man den Inhalt der Flasche in kaltes Wasser und scheidet so das Jodid ab. Die Ausbeute beträgt nach dem Waschen mit der Lösung von Natriumbisulfit, dann mit Wasser und nach dem Trocknen bis zu 85 % der Theorie. Das Jodid kann man nicht unter Atmosphärendruck destilliren. Wenn die Temperatur bis 130° bis 140° gestiegen ist, so beginnt ziemlich starke Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von Jod und Entwicklung von Jodwasserstoff. Aber unter dem Druck von 50 Mm. siedet das Jodid ohne Zersetzung bei 57°.

0,236 Grm. Substanz gaben 0,28 Grm. AgJ, d. h. 64,1 % J. C_5H_9J enthält 64,79 % J.

Das spec. Gew. des Jodids ist bei $\frac{0^0}{0^0} = 1,625$; bei $\frac{20^0}{0^0} = 1,598$. Die Probe nach V. Meyer und Locher gab unsichere Resultate. Jedenfalls aber färbte sich das Chloroform grün, was schon auf die secundäre Natur des Jodids hindeutet. Beim Erwärmen mit viel Wasser bis 100° zersetzt sich das Jodid, indem ein einatomiger Alkohol entsteht, welcher bei 115°—118° siedet. Die Untersuchung dieses Alkohols ist noch nicht beendet, aber es ist nachgewiesen, dass der Alkohol beim dauernden Erwärmen mit rauchender Bromwasserstoffsäure ein Bromid von der Zusammensetzung $C_5H_{10}Br_2$ erzeugt.

Beim Erwärmen des Jodids in zugeschmolzenen Röhren mit alkoholischer Kalilösung tritt folgende Hauptreaction ein:

$$C_5H_9J + KHO = C_5H_8 + KJ + H_2O.$$

Es bildet sich aber dabei, wenigstens unter den eingehaltenen Bedingungen (gleiche Volume von Jodid und absolutem Abkohol, doppelte Menge von Aetzkali und Erwärmen der Röhren während 10 Stunden auf 100°) ausser dem neuen Kohlenwasserstoff auch eine bedeutende Menge von einem gemischten Aether, welcher sehr angenehm riecht. Beim Oeffnen der Röhren bemerkt man keinen Druck. Beim Eingiessen des Wassers in die abgekühlten Röhren scheidet sich eine obere Schicht ab, welche man abnimmt, mit Wasser wäscht und trocknet. Nach dreimaligem Fractioniren bekommt man den Kohlenwasserstoff von ganz constantem Siedepunkt, nämlich + 37,5° bei 750 Mm. Druck. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff im ganz reinen Zustande beläuft sich auf 52 % der Theorie. Der Geruch des Kohlenwasserstoffs unterscheidet sich vom Geruch des Vinyltrimethylens, ist weniger stark und viel angenehmer. Der Kohlenwasserstoff ist specifisch bedeutend leichter, als das Vinyltrimethylen: bei $\frac{0^0}{4^0} = 0,7235$; bei $\frac{18^0}{4^0} = 0,7052$.

0,1666 Grm. Substanz gaben 0,5367 Grm. CO_2 u. 0,1868 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_5H_8:	Gefunden:
C	88,23	87,84 %
H	11,76	12,51 „.

Die Untersuchung des Kohlenwasserstoffs auf sein Lichtbrechungsvermögen ergab für das Na-Licht folgende Resultate:

Bei 18° 53° 9′, d. h. $n = 1,40255$ . . . $\mathfrak{M} = 23,5$
Berechnet nach J. W. Brühl für $C_5H_8 \vdash$ $\mathfrak{M} = 22,6$
+ 0,9.

Die Resultate sind also denjenigen für Vinyltrimethylen ganz ähnlich, obgleich der untersuchte Kohlenwasserstoff specifisch leichter ist, als Vinyltrimethylen. Der Kohlenwasserstoff enthält also nur eine doppelte Bindung und wenn man seine Art der Entstehung erwägt, so resultirt für den untersuchten Kohlenwasserstoff die Constitutionsformel $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C:CH.CH_3$.

Das chemische Verhalten von Aethylidentrimethylen ist dem Vinyltrimethylen ziemlich ähnlich. Brom addirt sich dazu sehr energisch, indem ein flüssiges Bromid, $C_5H_8Br_2$, sich bildet. Es scheint, dass das weitere Vereinigen mit Brom hier noch langsamer verläuft, als für das Vinyltrimethylen beobachtet ist. Eine Mischung von 1,633 Grm. $C_5H_8Br_2$ und 1,258 Grm. Brom wurde erst nach viermonatlichem Verweilen am Lichte entfärbt. Freilich war der Versuch im Winter angestellt, während der Monate December, Januar, Februar und März (die zwei letzten Monate hatten aber viele Sonnentage). Nach der Entfärbung wurde die Mischung auf dieselbe Weise bearbeitet, wie im Falle mit Vinyltrimethylen. Es ergab sich, dass 51,2% vom Brom für die Addition und 48,8% für die Substitution verbraucht waren. Beinahe die gleichen Ergebnisse waren für das Vinyltrimethylen erhalten worden.

Aethylidentrimethylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff. Die Verbindung, C_5H_9J, welche wahrscheinlich die Constitution $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CJ.CH_2.CH_3$ besitzt, gewinnt man auf ganz ähnliche Weise, wie die entsprechende Verbindung des Vinyltrimethylens. Das Jodid siedet bei 54° unter Druck von 35 Mm. und verträgt nicht die Destillation unter Atmosphärendruck. Sein spec. Gew. ist bei $\frac{0^0}{0^0} = 1,588$ und bei $\frac{20^0}{0^0} = 1,559$. Das Jodid ist also specifisch leichter, als die isomere Verbindung des Jodwasserstoffs mit Vinyltrimethylen (Aethylidentrimethylen ist auch specifisch leichter als Vinyltrimethylen).

Die Bestimmung des Jods ergab folgende Resultate: 0,1174 Grm. Substanz gaben 0,1391 Grm. AgJ, d. h. 64,01 % J. Die Verbindung C_5H_9J enthält 64,79 % J.

Bei der Untersuchung des Jodids nach V. Meyer und Locher ergab sich, dass das Chloroform sich nicht färbt, was auf die tertiäre Natur des Jodids hindeutet. Beim Erwärmen des Jodids mit Wasser bekommt man einen Alkohol, welcher, vorläufig untersucht, bei 114°—117° siedet. Denselben Alkohol kann man auch direct aus Aethylidentrimethylen darstellen, indem man letzteres mit 3 Vol. Schwefelsäure (2 Gew.-Thle. H_2SO_4, 1 Gew.-Thl. H_2O) bei 0° schüttelt. Um den so gebildeten Alkohol zu gewinnen, muss man die erhaltene homogene Lösung sogleich mit Wasser oder Alkali destilliren; versäumt man dies, so beginnt die Lösung sich zu verändern, indem Aethylidentrimethylen polymerisirt wird. Zur Zeit bin ich mit der Untersuchung dieses Alkohols beschäftigt.

St. Petersburg, im Juli 1896.

Herrn E. Erlenmeyer und C. Liebermann zur Erwiderung;

von

A. Michael.

E. Erlenmeyer[1]) hat Ansprüche in Betreff seines Antheils an der Feststellung der Isomerieverhältnisse bei den Bromzimmtsäuren erhoben, die mich veranlassen, die thatsächlichen Verhältnisse kurz zusammenzufassen.

Von dem Gedanken ausgehend, dass die β-Bromzimmtsäure von Glaser beim Erhitzen, sowie bei der Behandlung mit Chlor- und Bromwasserstoff, zunächst in Phenylpropiol- und Bromwasserstoffsäure zerlegt wird, und diese Säuren nun zu α-Bromzimmtsäure sich vereinigen, haben Erlenmeyer und Stockmeier[2]) diese Vermuthung experimentell bestätigen wollen, bekamen indessen, als Resultat der Addition, eine neue, bei 153° schmelzende Bromzimmtsäure, die, durch weitere Einwirkung von Bromwasserstoff, in eine bei 159°—160° schmelzende, isomere Säure verwandelt wird. Diese Thatsache suchten sie[3]) durch die Annahme zu erklären, dass zunächst eine Sauerstoffpolymerisation, dann eine theilweise Verschiebung des Broms stattfindet, wonach den neuen Säuren folgende Constitutionen zukommen sollen:

---

[1]) Ann. Chem. 287, 1.

[2]) Dissertation von H. Stockmeier, S. 73.

[3]) Das. S. 80. Diese und die anderen Erklärungen von Erlenmeyer betreffs der Isomerieverhältnisse der Bromzimmtsäuren waren offenbar zur Zeit ihrer Aufstellung unhaltbar, sowie ohne Präcedenz als Reactionen.

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CBr{=}CH-COH \\ \qquad\qquad\quad O\langle\rangle O \; . \\ C_6H_5-CBr{=}CH-COH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_6H_5-CBr{=}CH-COH \\ \qquad\qquad\quad O\langle\rangle O \; . \\ C_6H_5-CH{=}CBr-COH \end{array}$$

Da diese Arbeit in keiner Zeitschrift veröffentlicht wurde, so geschah es, dass ich bei Aufnahme der Frage von der Constitution der Bromzimmtsäuren nicht Kenntniss davon hatte; es wären übrigens die Erlenmeyer'schen Ansichten für mich von keiner Bedeutung gewesen, denn ich hatte die zwei Glaser'schen Bromzimmtsäuren als α-Derivate aufgefasst, und wollte diese Ansicht durch Darstellung der wirklichen β-Bromzimmtsäure stützen. Bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure[1]) wurden zwei β-Bromzimmtsäuren gewonnen; als Hauptprodukt entstand eine bei 159° schmelzende und, in weit geringerer Menge, eine bei 133°—134° schmelzende Säure. Hierauf hat Erlenmeyer[2]) eine Notiz über seine Arbeit mitgetheilt, worin er seine Polymerisationshypothese wieder hervorhob und den von mir gebrachten Beweis, dass zwei chemische Verbindungen von gleicher Constitution existiren können, welcher gerade das wichtigste Ergebniss meiner Arbeiten bildete, mit der Bemerkung, es sei „nur eine neue Bezeichnung"[3]), verwarf. In unserer folgenden Mittheilung[4]) beweisen Browne und ich, dass die Polymerisationshypothese von Erlenmeyer unhaltbar sei, denn Dampfdichtebestimmungen von drei Bromzimmtestern führten zu den einfachen Molekulargewichten der Verbindungen, sowie dass die bei 153° schmelzende Bromzimmtsäure von Erlenmeyer nicht existire, sondern aus einem Gemisch bestand.[5]) Wir wiesen darauf hin, dass zur Zeit, als Erlenmeyer mittheilte, es sei „die Fumarsäure gewiss aus 2 Mol. Maleïnsäure zusammengesetzt"[6]), eine solche Auffassung auf dem Wege des Experiments als unhaltbar bewiesen war und zeigten ferner[7]), dass unsere Auffassung aus dem chemischen Verhalten der Bromzimmtsäuren mit Sicherheit hervorging. Diese Auffassung wurde dann durch die Untersuchung von Pendleton und mir[8]) bestätigt, indem wir streng bewiesen, dass die sog. β-Bromcrotonsäure wirklich ein α-Derivat ist, und dass die gleichen Isomerieverhältnisse in der Croton- wie in der Zimmtsäurereihe obwalten. Obwohl diese Untersuchungen meine Auffassung von der Gruppirung der Bromzimmt-

---

[1]) Michael u. Browne, Ber. 19, 1378. [2]) Das. S. 1936.
[3]) Das. S. 1938. [4]) Das. 20, 550.
[5]) In seiner letzten Mittheilung (Ann. Chem. 287, 1) führt Erlenmeyer an, dass Bromzimmtsäure vom Schmelzp. 153° nicht existirt, erwähnt aber nicht, dass Browne und ich diesen Thatbestand schon vor ihm bewiesen haben.
[6]) Ber. 19, 1937. [7]) Das. 20, 554.
[8]) Dies. Journ. [2] 38, 1.

säuren zweifellos bewies, wurde dieselbe wieder durch eine Untersuchung[1]) der Chlorzimmtsäure bekräftigt. Es wurde gezeigt, dass die Chlorzimmtsäuren den entsprechenden Bromzimmtsäuren in allen Beziehungen zur Seite stehen; aber bei den ersten Säuren lagen zwei wichtige Synthesen vor, die bei den entsprechenden Bromsäuren nicht ausführbar waren. Es sind dies erstens die Bildung einer Chlorzimmtsäure aus Benzoylessigsäure, die identisch ist mit der höher schmelzenden, bei der Addition von Salzsäure zu Phenylpropiolsäure entstehenden Chlorzimmtsäure, woraus die β-Stellung des Halogens mit Sicherheit hervorging, und zweitens die Identität der höherschmelzenden, aus Zimmtsäuredichlorid dargestellten Chlorzimmtsäure mit der aus Benzaldehyd und Natriumchloracetat gebildeten Säure, eine Synthese, welche die α-Stellung des Halogens bewies.

Darauf vergingen mehrere Jahre, bis Erlenmeyer[2]) wieder eine Notiz über die Bromzimmtsäuren veröffentlichte, worin angeführt wird, dass die Entdeckung der Isozimmtsäure[3]) ihn auf den Gedanken brachte, es sei die Glaser'sche β-Bromzimmtsäure ein α-Bromderivat, wodurch dieser Chemiker doch endlich auf den Standpunkt gelangte, den ich schon längst bewiesen hatte. Ich nahm früher[4]) Gelegenheit, meine Verwunderung auszusprechen, dass Erlenmeyer eine wohlbekannte Thatsache als einen neuen Gedanken auffassen sollte, und in seiner letzten Mittheilung[5]) wird nun von Erlenmeyer zugestanden, dass es sich nicht um einen neuen Gedanken handelte, sondern nur um die Auffassung, die ich seiner aufgegebenen Polymerisationshypothese gegenüberstellte. Jetzt wird aber von Erlenmeyer behauptet, dass diese richtige Auffassung bei meinen Arbeiten nur ein Gedanke geblieben ist[6]), und der wirkliche Beweis erst durch die von ihm[7]) ausgeführten Oxydationsprobe geliefert sei. In meiner damaligen Discussion mit Erlenmeyer habe ich[8]) eine Anzahl von Reactionen hervorgehoben, aus denen die Constitution der Glaser'schen β-Bromzimmtsäure mit derselben Sicherheit hervorging, wie aus der Oxydationsprobe. Es wurde z. B. auf die Bildung der gleichen Tribromhydrozimmtsäure aus den beiden Glaser'schen Bromzimmtsäuren und auf die glatte Ueberführung der sog. β- in

---

[1]) Michael u. Pendleton, dies. Journ. [2] 40, 63.
[2]) Ber. 23, 3130. [3]) Liebermann, das. S. 141 u. 512.
[4]) Dies. Journ. [2] 46, 412 (Fussnote).
[5]) Ann. Chem. 287, 3.
[6]) Erlenmeyer weist merkwürdiger Weise nur auf die Stelle hin, wo diese Erklärung zuerst ausgesprochen wird, übergeht aber die späteren Mittheilungen, wo bewiesen wird, dass nur diese Auffassung möglich ist.
[7]) Ann. Chem. 287, 4 (Fussnote).
[8]) Ber. 20, 554.

α-Säure, über deren Constitution kein Zweifel obwaltete, durch einmaliges Schmelzen, oder durch Mineralsäuren in der Kälte, hingewiesen. Man könnte mit gleicher Berechtigung eine Bromverschiebung wie bei der Oxydation, bei den hervorgehobenen Reactionen annehmen, obwohl eine solche, allein von Erlenmeyer herrührende Annahme von Anfang an durchaus grundlos war. Die damals bekannten Thatsachen, zusammen mit den Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern über die Isomerieverhältnisse in der Croton- und Zimmtsäurereihe, bewiesen die α-Stellung des Broms in den Glaser'schen Bromzimmtsäuren mit Sicherheit, und alles, worauf Erlenmeyer geschichtlich Anspruch machen kann, ist, dass er die Richtigkeit meiner Ansichten durch eine neue Thatsache bestätigte.

Zu den Bemerkungen von C. Liebermann[1]) ist folgendes hinzuzufügen.

Nachdem ich die sog. β-Bromzimmtsäure als ein Allo-α-Bromderivat erkannt hatte, war die Bildung von Allozimmtsäure durch Reduction derselben wahrscheinlich geworden; da aber die früheren Versuche[2]), die Bromzimmtsäuren zu Zimmtsäure zu reduciren, stets zu Hydrozimmtsäure geführt hatten, so versuchte ich das Verhalten von Zimmtsäure gegen verschiedene Reductionsmittel und, nachdem erkannt worden war, dass dieselbe durch Zink und Essigsäure nicht angegriffen wird, wurden die beiden α-Bromzimmtsäuren auf diese Weise reducirt. Es wird wohl Niemandem beim aufmerksamen Durchlesen meiner vorläufigen Notiz[3]) entgehen, dass die höher schmelzende α-Bromzimmtsäure die gewöhnliche Zimmtsäure ergab, dagegen aus der Allo-α-Bromsäure ein Produkt, das in seinen Eigenschaften geringe Verschiedenheiten von der Zimmtsäure zeigte, gewonnen wurde; es ist aber besonders hervorgehoben. dass diese Differenzen durch kleine Verunreinigungen hervorgerufen sein könnten. Die weitere Untersuchung ergab, dass dies der Fall war, und später wurde mitgetheilt[4]), dass die gewöhnliche Zimmtsäure durch Reduction der beiden α-Bromzimmtsäuren gebildet wird. Im letzten Jahre ist die Reduction der höher schmelzenden α-Bromzimmtsäure von Liebermann[5]) wiederholt worden, wobei meine früheren Versuche nicht erwähnt werden, obwohl angeführt wird, dass Erlenmeyer diesen Versuch sich

---

[1]) Dies Journ. [2] 53, 255.
[2]) Glaser, Ann. 143, 330; Erlenmeyer u. Stockmeier, Diss. S. 79.
[3]) Dies. Journ. [2] 35, 357. [4]) Das. 38, 17.
[5]) Ber. 28, 135.

vorbehalten hat. Ich[1]) war der Meinung, dass Liebermann meine Versuche übersehen habe; seine Gegenbemerkungen sollen aber erklären, dass dies nicht der Fall sei. Meine Versuche waren deshalb nicht citirt, weil ich „bei sorgfältigerer Ausführung" derselben aus der Allo-α-Säure hätte die Allozimmtsäure erhalten sollen, und Liebermann sich deshalb überzeugen wollte, „dass die bei 131° schmelzende α-Bromzimmtsäure bei der Reduction lediglich Zimmtsäure gäbe".[2]) Die Sachlage ist offenbar die, dass Liebermann jedenfalls meine späteren Angaben nicht kannte; aber, warum sollten diese Angaben unerwähnt bleiben, weil Liebermann persönlich erfahren wollte, ob „lediglich" Zimmtsäure aus der höher schmelzenden α-Brommtsäure gebildet wird? Und eine solche an sich unverständliche Erklärung von Seiten des Hrn. Liebermann, welcher sich vor Kurzem beklagte, dass einige von ihm gefundene Thatsachen in einer vorläufigen Notiz nicht citirt wurden, wobei er sich aussprach: „dass diese Sitte, welche doch gar leicht zu einer Verwirrung der Literatur und zur Schädigung der Ansprüche früherer Autoren führen konnte, in England herrscht", muss ich nach meiner Kenntniss der englischen chemischen Literatur bestreiten.[3])

Was nun die Behauptung, es fehle an sorgfältiger Ausführung bei meinen Versuchen, anbelangt, so ist dieselbe völlig aus der Luft gegriffen; es bildet sich Zimmtsäure lediglich wegen Anwesenheit der Essigsäure, und wenn Liebermann besser mit der betreffenden Literatur bewandert wäre, so würde er doch wissen, dass Erlenmeyer[4]) meine Angaben bestätigt hat.

Da Liebermann die bei 133° schmelzende β-Bromzimmtsäure nicht darstellen konnte, so ist diese Säure „vorläufig" aus der Liste dieser Isomeren zu streichen! Aus meinen Angaben ist ersichtlich, dass diese Säure, und Salze derselben, dargestellt und analysirt, sowie ihre Verschiedenheit von den drei vorher bekannten Bromzimmtsäuren dargethan wurde, und da Liebermann weiter nichts bewiesen hat, als dass nach der von ihm befolgten Aufarbeitungsweise des Rohprodukts er dieselbe nicht erhalten hat, so sehe ich absolut keinen Grund, an der Existenz der Säure zu zweifeln, selbst meine früheren Versuche zu wiederholen, umsomehr da Erlenmeyer die Bildung dieser Säure stets bei seinen späteren Versuchen beobachtet hat. Daraufhin aber, dass Liebermann[5]) der Meinung sein könnte, es handele sich um unreine β-Bromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 159°, kann ich nur erklären, dass er meine Arbeit

---

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 352 (Fussnote). [2]) Das. 53, 256.
[3]) Ber. 27, 1416.
[4]) Ann. Chem. 287, 4.
[5]) Dies. Journ. [2] 53, 256.

äusserst oberflächlich kennt, denn sonst hätte er ersehen, dass diese Säuren absolut nicht zu verwechseln sind, und in dem Verhalten der höher schmelzenden Säure gegen concentrirtes Kali wurde damals[1]) eine Eigenschaft besonders hervorgehoben, wodurch die Anwesenheit selbst geringer Mengen derselben leicht erkannt werden kann.

Unter 1 macht Liebermann einige Bemerkungen, aus welchen hervorgeht, dass, obwohl er meine Arbeit über Alloisomerie citirt, er meine Ansichten nicht versteht. Es liegt mir fern, die Möglichkeit zu bestreiten, es könne die bei 159° schmelzende β-Bromzimmtsäure nicht ein maleïnoïdes Derivat sein; ist es doch eben das Hauptziel der Untersuchungen über Alloïsomerie gewesen, zu beweisen, dass der Verlauf einer Reaction von der Natur der Verbindung abhängen kann, und dass dieser Thatbestand gerade einen der Hauptgründe gegen die Richtigkeit der van't Hoff'schen Hypothese bildet. Es würde mich also keineswegs befremden, wenn bei der Addition von Bromwasserstoff zu Phenylpropiolsäure, veranlasst durch die Natur des Phenyls, ein maleïnoïdes Derivat entstände, im Gegensatz zu der Thatsache, dass bei allen bekannten Fällen mit ähnlichen Säuren in der Fettreihe stets ein fumaroïdes Produkt gebildet wird. Aus meinen ursprünglichen Bemerkungen[2]) geht doch klar hervor, dass ich die Isomerieverhältnisse in der Zimmtsäurereihe für sehr complicirt halte, und die höher schmelzende Bromzimmtsäure habe ich nur „vor der Hand“ wegen ihrer Entstehung und des Schmelzpunkts als ein fumaroïdes Derivat angesehen.

Zuletzt unter 4 wird behauptet, dass mir „das kleine Unglück zugestossen ist, zu übersehen“, dass ich die meisten der Liebermann'schen Configurationen in meine tabellarische Uebersicht[3]) aufgenommen habe. Es ist dies sicherlich eine sonderbare Meinung des Hrn. Liebermann, da ich nicht allein keine Configurationen gebraucht habe, sondern die betreffende Mittheilung über Alloïsomerie ist gerade ein theoretischer und experimenteller Protest gegen den Gebrauch derselben, weil darin bewiesen wird, dass keine bekannte Hypothese, oder Auffassung, mit unseren jetzigen Kenntnissen vereinbar ist. Der jetzige Zustand der Configurationslehre bei ungesättigten Verbindungen ist ein derartiger, dass die Aufstellung von Configurationen für die Zimmtsäurederivate nicht ernstlich genommen werden kann, und es wird daher nicht weiter auf diesen Gegenstand eingegangen.

---

[1]) Michael u. Pendleton, Ber. 20, 552.
[2]) Dies. Journ. [2] 52, 352 (Fussnote). [3]) Das. S. 349.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

X. A. Lottermoser. Zur Kenntniss der Einwirkung von Natrium auf aromatische Nitrile.

Der Zweck vorliegender Arbeit war der, zu versuchen, ob sich aromatische Nitrile, die ja mit aliphatischen Nitrilen in Benzollösung durch Natrium in Dinitrile (Imidonitrile) übergehen[1] $\left(C_6H_5CN \text{ und } CH_3CN \text{ in } \begin{matrix} C_6H_5C{=}NH \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}\right)$, nach Analogie dieser Reaction mit primären Aminen verbinden liessen. Eine wesentliche Erweiterung erfuhr die Arbeit durch den Umstand, dass durch Fehlschlagen der Versuche, tertiäre Amine mit Benzonitril zu verbinden, die Reactionsfähigkeit desselben allein für Natrium in Benzollösung entdeckt wurde, wobei aber nicht Kyaphenin

$$\begin{matrix} & N & \\ C_6H_5C & & CC_6H_5 \\ \| & & | \\ N & & N \\ & C & \\ & C_6H_5 & \end{matrix},$$

wie beim Eintragen von Natrium in siedendes Benzonitril, sondern eine Base, welche in naher Beziehung zum Kyaphenin steht, sich bildet. Die Untersuchungen über diesen interessanten Körper werden in einem zweiten Theile behandelt werden.

I. Theil.

Den ersten Versuch, Benzonitril auf Anilin unter Einfluss von Natrium wirken zu lassen, hat R. Walther[2]) kurz beschrieben. Verfasser übernahm auf Anregung des Hrn. Prof. von Meyer die weitere Ausarbeitung dieser Reaction. Der Versuch ergab die Natriumverbindung des Benzenylphenyl-

[1]) E. v. Meyer, dies. Journ. [2] 39, 188 u. 52, 82.
[2]) Das. 50, 92.

amidins, welches schon von Bernthsen[1]) beschrieben worden ist. Dieser Forscher entschied sich, nachdem er erst der Formel $\begin{matrix} C_6H_5C-NH_2 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix}$ den Vorzug gegeben hatte, für die Constitution $\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$. Jedoch giebt die Bildungsreaction keinen Anhalt für eine der beiden Formeln. Es mussten deshalb andere Momente zur Festellung der Constitution aufgesucht werden. v. Pechmann hat in seiner Abhandlung über gemischte Amidine und Tautomerie[2]) angedeutet, dass es die systematische Methylirung des Benzenylphenylamidins höchst wahrscheinlich gemacht habe, dass dasselbe keine Tautomerie zeige, sondern die Formel $\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$ besitze. Zu demselben Resultate bin ich durch Acetylirung des Amidins gekommen. Es entstand bei Behandlung desselbeln mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylderivat, ein Beweis dafür, dass die Formel, in welcher das eine Amidwasserstoffatom durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt ist, die richtige ist (das Amidin könnte somit rationell als Benzenylimidphenylamidin bezeichnet werden); denn es ist nicht möglich, durch einfaches Kochen mit Essigsäureanhydrid in einer Amidgruppe beide Wasserstoffatome durch Acetyl zu ersetzen. Um für die Richtigkeit dieser Constitutionsformel des Amidins noch mehr Anhaltspunkte zu gewinnen, habe ich nach dem Vorgange von Marckwald und Wolff[3]), welche auf analoge Weise Guanidinderivate erhielten, folgende beiden Reactionen ausgeführt:

I. $C_6H_5CSNHC_6H_5 + NH_2HgCl$,

II. $C_6H_5CSNH_2 + NH(C_6H_5)HgCl$.

Die erste Reaction müsste, wenn man die Constitution des Quecksilberamidchlorids als Chlorammonium, in dem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Quecksilberatom ersetzt sind, also als

$$N\begin{matrix} \diagup H \\ -H \\ \diagdown\!\!\diagdown Hg \end{matrix} \atop {| \atop Cl}$$

[1]) Ann. Chem. 182, 350.

[2]) Ber. 28, 2362.

[3]) Das. 25, 3116.

auffasst, zu dem salzsauren Salze des Amidins von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} \diagup Cl \\ C_6H_5C=N \\ \;|\diagdown H_2 \\ NHC_6H_5 \end{array}$$

führen, welches durch Zersetzung mit Ammoniak $\begin{array}{l} C_6H_5C=NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{array}$ (Benzenylimidphenylamidin) liefern sollte; die zweite Reaction dagegen, wenn man dem Quecksilberanilidchlorid die analoge Constitution, also:

$$\begin{array}{l} \diagup H \\ N - C_6H_5 \\ |\;\diagdown Hg \\ Cl \end{array}$$

zuschreibt, zu

$$\begin{array}{l} C_6H_5C-NH_2 \\ \| \\ NC_6H_5\,, \\ \diagup\;\diagdown \\ H\quad Cl \end{array}$$

also der Base $\begin{array}{l} C_6H_5C-NH_2 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{array}$ (Benzenylamidphenylimidin). In Wahrheit scheinen aber die beiden entstandenen Basen identisch zu sein, obgleich die der ersten Reaction bei $114^1/_2{}^0$, die der zweiten bei 112° schmilzt, nachdem beide aus demselben Lösungsmittel (Ligroïn) umkrystallisirt worden waren. Indessen ist der kleine Schmelzpunktsunterschied sicher darauf zurückzuführen, dass das Quecksilberanilidchlorid nur sehr schwer von Merkuridianilinchlorhydrat zu befreien ist, welches bei der Darstellung des ersteren nebenbei entsteht und durch Ausziehen mit siedendem Alkohol, in welchem es löslich ist, möglichst entfernt wird. Fasst man dagegen das Quecksilberamidchlorid und Quecksilberanilidchlorid auf als Quecksilberchlorid, in welchem ein Chloratom durch die Gruppe NH_2 bezüglich NHC_6H_5 ersetzt ist, also als:

$$Hg\!\begin{array}{l}\diagup Cl \\ \diagdown NH_2\end{array} \quad \text{und} \quad Hg\!\begin{array}{l}\diagup Cl \\ \diagdown NHC_6H_5\end{array},$$

so gelangt man zu folgendem Chlorhydrat des Amidins:

$$\begin{array}{l} \diagup Cl \\ C - NH_2 \\ |\;\diagdown C_6H_5\,. \\ NHC_6H_5 \end{array}$$

Dieser Formel können allerdings zwei sterisch isomere Körper entsprechen, aber die Zersetzung desselben durch Alkali könnte natürlich ganz leicht zu ein und derselben Base führen, indem dann das Chloratom immer dasselbe Wasserstoffatom (zur Wasserbildung) mit herausnimmt, z. B. das der Amidgruppe. Man kommt dann zu der Formel $\begin{matrix} C_6H_5C=NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}$,
wie ja auch die Acetylirung beweist. Letztere Annahme scheint mir aber insofern einigermassen zweifelhaft zu sein, da es unwahrscheinlich ist, dass in einem Chlorhydrat einer Stickstoffbase das Chlor an Kohlenstoff gebunden sein sollte. Aller Analogie nach entsteht eben das Salz aus der Base dadurch, dass ein Stickstoffatom fünfwerthig wird und HCl anlagert, wie es ja auch, wenn die erste Annahme über die Constitution des Quecksilberamidchlorids und Quecksilberanilidchlorids richtig ist, der Fall ist. Allerdings müsste man dann zu der Ansicht seine Zuflucht nehmen, dass das HCl von einem Stickstoffatom zum anderen wandert, oder dass Chlor bei der Zersetzung des Salzes immer mit dem Wasserstoffatom des Stickstoffatoms austritt, welches keinen Substituenten gebunden hält.

I. Einwirkung von Natrium auf Anilin und Benzonitril.

Als günstigstes Verhältniss der Reagentien hatte R. Walther die der Formel $2C_6H_5CN + C_6H_5NH_2 + Na_2$ entsprechenden Mengen angegeben. Um das Natrium möglichst fein zu vertheilen, habe ich als sehr zweckmässig gefunden, das Metall unter Xylol zu schmelzen und dann kräftig 5—6 Mal durchzuschütteln. Auf diese Weise habe ich es in winzigen Kügelchen erhalten. Das Xylol wurde dann durch Abgiessen entfernt und durch natriumtrocknes Benzol ersetzt, mit welchem es zu dem abgewogenen Gemenge von Nitril und Anilin zugefügt wurde. Nachdem noch mehr Benzol zur Verdünnung zugesetzt worden war, wurde mehrere Tage lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis möglichst alles Natrium verschwunden war. Dabei zeigte es sich von Vortheil, mit einem Glasstempel von Zeit zu Zeit die Reactionsmasse durchznkneten, um alles Natrium, welches sich etwa mit derselben überkleidet hat, in Wirkung zu bringen. Nachdem

dieser Punkt erreicht war, wurde alles in Alkohol gegossen, um etwaige Spuren von Natrium, die noch nicht aufgebraucht waren, zu beseitigen, endlich stark mit Wasser verdünnt. Es zeigte sich, dass sich eine bedeutende Menge Cyannatrium gebildet hatte. Dasselbe wurde durch Versetzen mit Essigsäure bis zur sauren Reaction zerlegt und ebenso auch die Base, deren Natriumverbindung sich im Benzol gebildet hatte, welche aber schon durch die Behandlung mit Alkohol und Wasser freigeworden war, gebunden, um sie vor Zersetzung durch Wasserdampf zu schützen. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die gebildete Blausäure und das noch vorhandene Benzol entfernt. Durch starkes Verdünnen der Lösung konnten eine Menge Schmieren, die sich durch vielleicht noch vorhandenes Benzonitril und Nebenprodukte gebildet hatten, entfernt werden. Durch Versetzen der filtrirten Lösung mit wässrigem Ammoniak unter starkem Umrühren, bis dessen Geruch wahrzunehmen ist, wurde die Base, schon ziemlich rein und wenig gelb gefärbt, gefällt. Zur Bestimmung des gebildeten Cyannatriums musste der Versuch etwas anders ausgeführt werden. Nachdem das Natrium aufgebraucht worden war, wurde die Natriumverbindung des Amidins sowohl als auch das Cyannatrium durch Absaugen von dem Benzol getrennt und nach dem Trocknen auf einem Thonteller oder Presspapier in Wasser nach und nach eingetragen, wodurch das Cyannatrium gelöst und die Natriumverbindung des Amidins zersetzt wird. Da das Amidin in kaltem Wasser fast unlöslich ist, konnte durch Absaugen und starkes Waschen mit Wasser dasselbe vollkommen vom Cyannatrium getrennt werden. Die stark alkalische Lösung desselben wurde sodann auf 1000 Ccm. verdünnt und zur Bestimmung 100 Ccm. mit $AgNO_3$ im Ueberschuss versetzt. Durch Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure wurde das anfangs ausgeschiedene Silberoxyd gelöst und AgCN rein weiss ausgefällt. Natürlich kann es sich hierbei nur um eine angenäherte Bestimmung handeln.

Aus 100 Ccm. Lösung wurden gewonnen 1,2101 Grm. AgCN, aus 1000 Ccm. also 12,101 Grm.

134 Grm. AgCN entsprechen 23 Grm. Na,

12,101 Grm. AgCN entsprechen $\frac{23 \,.\, 12,101}{134}$ Grm. Na = 2,08 Grm. Na.

Da nun 22 Grm. C_6H_5CN, 10 Grm. $C_6H_5NH_2$ und 5 Grm. Na verwendet wurden, so ist dies ungefähr die Hälfte des angewendeten Natriums. Zur Analyse habe ich die Base aus Benzol durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels rein erhalten. Eine ebenso gute Methode zur Reinigung ist folgende. Man löst die Base in sehr wenig Alkohol und fügt eine concentrirte alkoholiche Oxalsäurelösung im Ueberschusse hinzu. Ist die Lösung des gebildeten oxalsauren Salzes sehr concentrirt, so scheiden sich oft schon beim Stehen Nadeln desselben aus. Ist das nicht der Fall, so kann man dasselbe durch Zusatz von Aether vollkommen ausfällen. Durch nochmaliges Lösen und Wiederfällen kann es rein weiss erhalten werden. Das Salz wird nach dem Abfiltriren in Wasser gelöst und mit Ammoniak zersetzt, wodurch man die Base analysenrein gewinnt. Ein Umkrystallisiren aus Ligroïn ist nicht zu empfehlen, obgleich das Amidin in schönen glänzenden Nadeln daraus auskrystallisirt, da ich immer gefunden habe, dass dieses Lösungsmittel einen nachtheiligen Einfluss auf die Analysenergebnisse, namentlich was den Kohlenstoff betrifft, ausübt. Die Analysen lieferten mir folgende Zahlen:

0,1607 Grm. Subst. gaben 0,0915 Grm. H_2O und 0,4678 Grm. CO_2.

0,1745 Grm. Subst. gaben 22,0 Ccm. N bei 18° und 752 Mm. Druck = 0,02500 Grm. N.

0,2095 Grm. Subst. gaben 26,5 Ccm. N bei 16,5° und 756,5 Mm. Druck = 0,03063 Grm. N.

Also:

C =	79,40 %,	—
H =	6,33 %,	—
N =	14,33 %,	14,62 %.

Wie vorauszusehen war, erwies sich die Base identisch mit dem Phenylbenzenylamimid Bernthsen's, dessen salzsaures Salz jener Forscher[1]) durch Einschluss von Benzonitril mit salzsaurem Anilin unter Erhitzen auf 220° bis 240° erhalten hat, welches in Wasser leicht löslich ist, allerdings gemengt mit dem in Wasser unlöslichen salzsauren Salze eines Benzenylamidins, in welchem zwei Wasserstoffatome durch je ein

[1]) Ann. Chem. 184, 350.

C_6H_5 ersetzt sind. Die theoretische Zusammensetzung des Benzenylphenylamidins ist:

$$C = 79{,}60\,\%,$$
$$H = 6{,}10\,\%,$$
$$N = 14{,}30\,\%.$$

Den Mechanismus der Reaction könnte man sich wohl folgendermassen vorstellen. Da alles Natrium aufgebraucht wird, die Hälfte aber nur zur Bildung von Cyannatrium unter Spaltung von einem Molekül C_6H_5CN in die Gruppen C_6H_5 und CN, so wird der andere Theil in das Amidin eintreten, wodurch wieder ein Atom Wasserstoff frei wird, um sich mit C_6H_5 zu vereinigen. Also:

$$2C_6H_5CN + C_6H_5NH_2 + Na_2 = C_6H_6 + NaCN + \begin{matrix} C_6H_5C = NNa \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_6H_5C = NH \\ | \\ NNaC_6H_5 \end{matrix}.$$

Es ist diese Reaction ein vollkommenes Analogon zu der bei der Bildung der Dinitrile, z. B.:

$$3CH_3CN + Na_2 = CH_4 + NaCN + \begin{matrix} CH_3C = NNa \\ | \\ CH_2CN \end{matrix}.$$

Allerdings ist die Richtigkeit dieser Bildungsgleichung des Amidins nicht zu beweisen, und ich habe auch mit Sicherheit wahrgenommen, dass schon in der Benzollösung neben der Natriumverbindung das freie Amidin in geringer Menge vorhanden ist, das gänzliche Verschwinden des Natriums ist aber nicht anders zu erklären. Auch konnte ich nicht entscheiden, welches Wasserstoffatom das in das Amidin eintretende Natrium ersetzt; Versuche, dasselbe durch CH_3J mit der Methylgruppe zu vertauschen, führten zu keinem fassbaren Reactionsprodukt. Diese Natriumverbindung zerfällt sofort durch Alkohol, Wasser und Säuren und ist nur in trocknem Aether oder Benzol suspendirt beständig. Die Ausbeute an rohem Amidin betrug in den meisten Fällen ungefähr 84 % der Theorie. Es entsteht bei dieser Reaction nur das einfach substituirte Benzenylphenylamidin, die Bildung des bei der Bernthsen'schen Reaction nebenbei entstehenden Benzenyldiphenylamidins wurde, so oft auch der Versuch wiederholt worden ist, niemals beobachtet. Die Löslichkeitsverhältnisse und mehrere Salze des-

selben sind schon vom Entdecker beschrieben worden. Ich möchte dem noch hinzufügen, dass die Base auch in heissem Wasser etwas löslich ist, allerdings unter theilweiser Zersetzung. Auf Grund dieser Beobachtung wurde versucht, durch langes Kochen mit Wasser oder Einschluss unter Erhitzen auf 120° dieses Zersetzungsprodukt zu isoliren; die Umsetzung war aber nie eine vollständige. Doch liess sich feststellen, dass einmal 2 Mol. Wasser, das andere Mal nur 1 Mol. gebraucht wurden, da sich deutlich Anilin durch die Chlorkalkreaction nachweisen liess, andererseits aber auch Benzanilid gebildet worden war, nach den Gleichungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O = C_6H_5COOH + NH_3 + C_6H_5NH_2,$$

$$\begin{matrix} C_6H_5C{=}NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + H_2O = C_6H_5CONHC_6H_5 + NH_3.$$

Durch Einschluss mit concentrirter Salzsäure trat stets vollständige Zersetzung ein:

$$\begin{matrix} C_6H_5C = NH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O + 2HCl = NH_4Cl + C_6H_5NH_2HCl + C_6H_5COOH.$$

Diacetylbenzenylphenylamidin.
(Benzenylacetylimidphenylacetylamidin.)

Zur Darstellung des Acetylderivates wurde das Amidin in ungefähr dem doppelten Gewichte Essigsäureanhydrid gelöst, und die Lösung mehrere Stunden lang im Sieden erhalten. Nach mehrtägigem Stehen (leichter beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstabe oder Drahte) schieden sich reichlich Krystalle ab, die nach dem Absaugen und flüchtigen Waschen mit Alkohol aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Danach lag der Schmelzpunkt des Körpers bei 128°—130°. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

0,1793 Grm. Subst. gaben 0,0980 Grm. H_2O und 0,4772 Grm. CO_2.

0,1673 Grm. Subst. gaben 15,20 Ccm. N bei 19° und 745 Mm. Druck = 0,01705 Grm. N.

Also:

C = 72,59 %,
H = 6,07 %,
N = 10,20 %.

Die Formel $\begin{array}{l}C_6H_5C=NCOCH_3\\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; N(COCH_3)C_6H_5\end{array}$ erfordert folgende Zahlen:

C = 72,90 %,
H = 5,70 %,
N = 10,00 %.

Die Consequenzen dieses Ergebnisses für die Feststellung der Constitution der einfach substituirten Amidine sind schon in der Einleitung ausführlich auseinander gesetzt worden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzenylphenylamidin.

Schon von Bernthsen ist in seiner ersten Abhandlung über Amidine berichtet worden, dass durch Einwirkung primärer Amine (Anilin) auf Benzenylphenylamidin unter Ammoniakaustritt ein zweifach substituirtes Amidin entsteht. Die gleiche Wirkung übt das salzsaure Salz des Amidins unter Bildung von NH_4Cl. Hierdurch bin ich zu den Versuchen angeregt worden, einmal auf das Amidin salzsaures Phenylhydrazin, zweitens auf das salzsaure Salz des Amidins Phenylhydrazin einwirken zu lassen. Bei beiden Versuchen resultirte derselbe Körper.

1. Benzenylphenylamidin und salzsaures Phenylhydrazin.

Das Amidin wurde in wenig Alkohol gelöst, und die Lösung nach Zusatz der berechneten Menge salzsauren Phenylhydrazins (1 Mol. auf 1 Mol.) 1 Stunde lang am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Die Lösung färbte sich dabei tief dunkelroth. Nach tagelangem Stehen schieden sich nach und nach massenhaft Krystalle ab. Dieselben wurden abgesaugt und nach kräftigem Waschen mit Wasser, um das gebildete NH_4Cl zu entfernen, und Trocknen in möglichst wenig Benzol heiss gelöst. Die Lösung wurde nach dem Filtriren mit viel Petroläther versetzt, worauf Krystallisation begann. Die von der stark gefärbten Mutterlauge getrennten Krystalle wurden durch Waschen mit Petroläther von jeglicher Färbung befreit. Zum Schluss habe ich dieselben noch aus heissem Alkohol umkrystallisirt, worauf sie den Schmelzp. 174° unter starker Braunfärbung zeigten. Von vornherein aus Alkohol

zu krystallisiren ist nicht rathsam, da es auf diese Weise nicht möglich ist, die Färbung des Körpers zu beseitigen.

2. Salzsaures Benzenylphenylamidin und Phenylhydrazin.

Auch hier habe ich die Reagentien in alkoholischer Lösung unter längerem Sieden auf einander einwirken lassen, worauf sich nach tagelangem Stehen Krystalle abschieden. Dieselben wurden nach dem im vorigen Abschnitte beschriebenen Verfahren rein gewonnen und zeigten ebenfalls den Schmelzp. 174°.

0,1339 Grm. Subst. gaben 0,0748 Grm. H_2O und 0,3908 Grm. CO_2.

Das ist

$$C = 79,60\ \%,$$
$$H = 6,21\ \%,$$

während die Formel $C_{19}H_{17}N_3$ fordert:

$$C = 79,44\ \%,$$
$$H = 5,92\ \%,$$
$$N = 14,64\ \%.$$

Die Bildungsgleichung ist folgendermassen zu formuliren:

$$\begin{matrix} C_6H_5CNH \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix} + HClH_2N{-}NHC_6H_5 = NH_4Cl + \begin{matrix} C_6H_5C = N{-}NHC_6H_5 \\ | \\ NHC_6H_5 \end{matrix}.$$

Der Körper reducirt leicht HgO und färbt sich schon beim Liegen an der Luft nach einigen Tagen braun, er ist somit identisch nach Schmelzpunkt und Verhalten mit dem von v. Pechmann aus Benzenylphenylhydrazidimidchlorid und Anilin erhaltenem Produkte.[1]) Dieser Forscher hat aber dem Körper die isomere Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5C{-}NH{-}NHC_6H_5 \\ \| \\ NC_6H_5 \end{matrix}$$

zugetheilt und zwar auf Grund der leichten Oxydirbarkeit durch HgO, während der isomere, welchen er gemischt mit dem eben beschriebenen Körper aus Benzanilidimidchlorid und Phenylhydrazin erhalten hat, diese Eigenschaft nicht besitzt. Ich muss allerdings entschieden an der von mir aufgestellten Formel festhalten, wenn anders die Constitution des Amidins,

---

[1]) Ber. 28, 2366 u. 2372.

$C_6H_5C{=}NH$
$\quad|$
$\quad NHC_6H_5$ richtig ist (und dieser Meinung ist ja v. Pechmann auch). Diese Constitution ist aber durch die Acetylirung bewiesen.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzenylphenylamidin.

Zuerst wurde die Anordnung des Versuches genau so gestaltet, wie bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf das Amidin, wobei auch das erwartete Isonitrosoprodukt entstand. Bei den späteren Versuchen habe ich aber immer folgende Bedingungen eingehalten: Das salzsaure Hydroxylamin wurde in geringem Ueberschuss in Wasser gelöst, und dann die berechnete Menge Amidin zugefügt. Schon in der Kälte, vollkommen beim Erwärmen löste sich das Amidin in der Flüssigkeit auf. Bald schieden sich bei Wasserbadtemperatur asbestähnlich verfilzte Nadeln ab. Von Zeit zu Zeit musste nun, namentlich beim Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin, wenig Ammoniak bis zur neutralen Reaction zugefügt werden, da freie Säure die vollständige Ausscheidung des Reactionskörpers verhindert. Bei Anwendung reiner Reagentien konnte er direct in schneeweissen Nadeln gewonnen werden. Nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Versetzen mit Wasser, bis gerade noch kein bleibender Niederschlag entstand, wurde er zur Analyse verwendet. Das Trocknen des Körpers wurde am vortheilhaftesten im luftleeren Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz vorgenommen, da selbst vorsichtiges Erwärmen bis auf 80° ihn oberflächlich braun färbt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 135°—136°. Wenige Grade oberhalb dieser Temperatur zersetzt er sich unter Gasentwicklung und Schwarzfärbung. Er ist löslich in Säuren und Alkalien, nur Ammoniak fällt ihn aus saurer Lösung aus. In Alkohol, Aether, Benzol ist er leicht löslich, durch Ligroïn oder Petroläther wird er aus der Benzollösung ausgefällt. Beim Erwärmen reducirt er alkalische Silberlösung unter Bildung eines Silberspiegels, die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt er nicht. Somit liegt ohne Zweifel eine Isonitrosoverbindung von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C{=}NOH \\ \quad| \\ \quad NHC_6H_5 \end{array} \quad \text{vor.}$$

Analysen:

0,1435 Grm. Subst. gaben 0,0790 Grm. H_2O und 0,3880 Grm. CO_2.

0,1385 Grm. Subst. gaben 0,0750 Grm. H_2O und 0,3755 Grm. CO_2.

0,1796 Grm. Subst. gaben 21,30 Ccm. N bei 23° und 749 Mm. Druck = 0,02368 Grm. N.

Also:	C = 73,74 %,	73,94 %,
	H = 6,12 %,	6,01 %,
	N = 13,18 %,	—

Die Formel $C_{13}H_{12}N_2O$ fordert:

C = 73,59 %,
H = 5,66 %,
N = 13,21 %.

II. Einwirkung von Natrium auf Orthotoluidin und Benzonitril.

Es wurden angewendet 19,2 Grm. Benzonitril, 10 Grm. Orthotoluidin und 4,3 Grm. Natrium. Die Anordnung des Versuches war dieselbe, wie bei der Darstellung des Benzenylphenylamidins. Das Reactionsprodukt, Benzenylorthotolylamidin, ist noch nicht beschrieben worden. Der Schmelzpunkt liegt bei 105°—108°. Es ist, wie alle einfach substituirten Amidine, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, weniger leicht in Benzol, schwer löslich in Ligroïn (wobei aber der Löslichkeitsunterschied bei verschiedenen Temperaturen ein ziemlich grosser ist), sehr wenig löslich in Petroläther. Für die Analyse wurde es in wenig Alkohol heiss gelöst, woraus es in kleinen Nadeln ausfiel, wenn die Lösung soweit mit Wasser versetzt wurde, dass gerade noch kein bleibender Niederschlag entstand. Die Werthe der Analysen waren folgende:

0,1243 Grm. Subst. gaben 0,0793 Grm. H_2O und 0,3653 Grm. CO_2.

0,1548 Grm. Subst. gaben 18,10 Ccm. N bei 14,5° und 742,5 Mm. Druck = 0,02070 Grm. N.

Also:

C = 80,16 %,
H = 7,09 %,
N = 13,38 %.

Die Theorie fordert für die Formel $C_{14}H_{14}N_2$:

C = 80,00 %,
H = 6,67 %,
N = 13,33 %.

III. Einwirkung von Natrium auf Paratoluidin und Benzonitril.

Die Versuchsanordnung war auch hier dieselbe, wie bei den früheren Versuchen, jedoch stellten sich beim Verlauf der Reaction in mehreren Fällen rechte Schwierigkeiten ein. Ich bemerkte eine Ammoniakentwicklung und konnte auch nicht das erwartete Benzenylparatolylamidin (welches schon von Bernthsen beschrieben wurde, Schmelzp. 99°) erhalten, sondern erhielt einen anderen, sicher aber einheitlichen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 121°—123° lag, und welcher in gelben, glänzenden Blättchen krystallisirte. Derselbe ist in Alkohol etwas schwerer löslich als die Amidine, leicht löslich in Aether und Chloroform. Aus einer Benzollösung lässt er sich durch Versetzen mit Ligroïn leicht ausfällen. Zur Analyse wurde er durch vorsichtiges Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser umkrystallisirt. Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

0,1358 Grm. Subst. gaben 0,0785 Grm. H_2O und 0,4205 Grm. CO_2.
0,1250 Grm. Subst. gaben 0,0712 Grm. H_2O und 0,3795 Grm. CO_2.
0,1260 Grm. Subst. gaben 0,0667 Grm. H_2O und 0,3831 Grm. CO_2.
0,1607 Grm. Subst. gaben 15,87 Ccm. N bei 15° und 759,5 Mm. Druck = 0,01850 Grm. N.
0,1276 Grm. Subst. gaben 12,50 Ccm. N bei 14° und 753,5 Mm. Druck = 0,01452 Grm. N.

Also:

C =	82,80 %,	82,80 %,	82,92 %,
H =	6,29 %,	6,33 %,	5,88 %.
N =	11,51 %,	11,38 %,	—

Aus diesen Zahlen kann man die Formel $C_{17}H_{14}N_2$ ableiten mit

C = 82,93 %,
H = 5,69 %,
N = 11,38 %.

Da der Körper basische Eigenschaften besitzt, so wurde zur Controle das Platinchloriddoppelsalz dargestellt. Die Base wurde in Alkohol gelöst, die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure schied sich das Doppelsalz aus. Dasselbe wurde aus Alkohol

umkrystallisirt, worin es in der Kälte schwer, in der Hitze leichter löslich ist. Die Analysenergebnisse waren folgende:

0,2981 Grm. Subst. gaben 0,0939 Grm. H_2O und 0,4947 Grm. CO_2.
0,1984 Grm. Subst. gaben 0,0432 Grm. Pt.

Also:
C = 45,29 %,
H = 3,50 %,
Pt = 21,8 %.

Die Verbindung $C_{34}H_{30}N_4Cl_6Pt$ enthält:
C = 45,39 %,
H = 3,38 %,
Pt = 21,69 %.

Es liegt also ohne Zweifel ein ganz einheitlicher Körper vor, eine Behauptung, welche noch durch Darstellung des oxalsauren Salzes (wie oben beim Benzenylphenylamidin) und fractionirtes Auskrystallisiren desselben aus Alkohol durch successiven Zusatz von Aether eine wesentliche Stütze erhielt.

Zu anderer Zeit wurde bei ganz gleicher Versuchsanordnung, ebenso stets bei Verwendung trockenen Aethers an Stelle des Benzols zur Verdünnung das Benzenylparatolylamidin vom Schmelzp. 99°—100°

$$C_6H_5C{=}NH$$
$$|$$
$$NHC_6H_4(CH_3)\ [1,\ 4]$$

erhalten. Die Reinigung desselben geschah durch Darstellung des oxalsauren Salzes (Schmelzp. 167°) und Krystallisation der freien Base aus Aether durch langsames Verdunsten desselben. Beim Analysiren gaben:

0,2028 Grm. Subst. 0,1247 Grm. H_2O und 0,5950 Grm. CO_2,
0,1740 Grm. Subst. 20,05 Ccm. N bei 17° und 752 Mm. Druck = 0,02302 Grm. N.

Also:
C = 80,01 %,
H = 6,83 %,
N = 13,23 %.

Die theoretischen Zahlen sind dieselben wie bei Benzenylorthotolylamidin.

IV. Einwirkuug von Natrium auf m-Xylidin und Benzonitril.

Um zu entscheiden, ob vielleicht die para-ständige Methylgruppe bei der Amidinbildung Nebenreactionen oder gar anderen Verlauf der Reaction verursachen könnte, habe ich

Natrium auf ein Gemenge von Benzonitril und m-Xylidin, welches ja auch (wie das Paratoluidin) eine zur Amidgruppe paraständige Methylgruppe enthält, reagiren lassen. Hierbei verlief jedoch die Amidinbildung ganz glatt und ohne Nebenreaction. Ich erhielt das Benzenylmetaxylylamidin

$$C_6H_5C=NH$$
$$\quad | $$
$$\quad NHC_6H_3(CH_3)_2 \; [1, 3, 4]$$

vom Schmelzp. 106°—107°.

Zur Analyse wurde es zuerst aus Ligroïn in schönen Nadeln erhalten. Dieselben wurden mit Petroläther gewaschen und bei 60°—65° getrocknet. Höheres Erhitzen färbte den Körper oberflächlich gelb. Das Lösungsmittel hatte insofern einen nachtheiligen Einfluss auf die Analysen, indem der Kohlenstoffgehalt viel zu hoch gefunden wurde.

0,1535 Grm. Subst. gaben 0,1007 Grm. H_2O und 0,4550 Grm. CO_2.

0,1395 Grm. Subst. gaben 0,0924 Grm. H_2O und 0,4130 Grm. CO_2.

0,1463 Grm. Subst. gaben 15,80 Ccm. N bei 12,5° und 743 Mm. Druck = 0,01833 Grm. N.

Also:

C =	80,84 %,	80,74 %,
H =	7,28 %,	7,36 %,
N =	12,53 %.	—

Berechnet für die Formel $C_{15}H_{16}N_2$:

C = 80,36 %,
H = 7,14 %,
N = 12,50 %,

Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Aether wurde folgendes Analysenergebniss erzielt:

0,1912 Grm. Subst. gaben 0,1248 Grm. H_2O und 0,5642 Grm. CO_2.

Also:

C = 80,48 %,
H = 7,27 %.

Zugleich war der Schmelzp. auf 107°—108° heraufgegangen.

V. Einwirkung von Natrium auf Anilin und Benzylcyanid.

Bei diesem Versuche ist zu bemerken, dass unter übrigens vollkommen gleichen Bedingungen beim Hinzufügen des Natriums eine so heftige Reaction eintrat, dass das verdünnende Benzol in starkes Sieden gerieth. Dasselbe wurde durch

Wasserkühlung gemildert und sobald die stürmische Einwirkung beendet war, die Reaction in viel kürzerer Zeit als bei den übrigen Versuchen zu Ende geführt. Das hierbei entstandene Phenacetphenylamidin:

$$C_6H_5CH_2C\overset{NH}{\underset{NHC_6H_5}{|}}\ ,$$

ist identisch mit dem von Bernthsen aus Benzylcyanid und salzsaurem Anilin dargestellten. Es zeigte den Schmelzp. 139° und wurde aus Benzol durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels analysenrein gewonnen.

0,1335 Grm. Subst. gaben 0,0824 Grm. H_2O und 0,3908 Grm. CO_2.

0,1351 Grm. Subst. gaben 15,42 Ccm. N bei 11,5° und 760,5 Mm. Druck = 0,01829 Grm. N.

Also:
C = 79,83 %,
H = 6,86 %,
N = 13,53 %.

Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_2$:
C = 80,00 %,
H = 6,67 %,
N = 13,33 %.

VI. Einwirkung von Natrium auf Anilin und Orthotolunitril.

Auch dieser Versuch wurde wie die früheren durchgeführt, doch dürfte es sich hierbei mehr empfehlen, an Stelle des Benzols als Verdünnungsmittel trocknen Aether zu verwenden, da sonst leicht eine geringe Ammoniakentwicklung namentlich bei längerer Dauer des Erhitzens eintritt, ein Umstand, welcher natürlich die Ausbeute beeinträchtigt. Das bei diesem Versuche sich bildende Orthotoluphenylamidin, welches noch nicht dargestellt worden ist, besitzt den Schmelzp. 121°—123°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind fast die gleichen, wie bei den übrigen bis jetzt beschriebenen Amidinen; nur ist die Löslichkeit in Benzol geringer und Ligroïn löst selbst in der Hitze nur geringe Mengen des Körpers. Für die Analyse wurde derselbe aus wenig Benzol umkrystallisirt. Es lieferten:

0,1235 Grm. Subst. 0,0763 Grm. H_2O und 0,3636 Grm. CO_2,

0,1273 Grm. Subst. 0,0792 Grm. H_2O und 0,3746 Grm. CO_2,

0,1770 Grm. Subst. 21,30 Ccm. N bei 18,5° und 754 Mm. Druck = 0,02434 Grm. N.

Also:	$C = 80,29\,\%$,	$80,26\,\%$,
	$H = 6,87\,\%$,	$6,91\,\%$.
	$N = 13,75\,\%$.	—

Die theoretischen Zahlen sind dieselben wie beim vorhergehenden Körper.

VII. Einwirkung von Natrium auf Anilin und Paratolunitril.

Auch bei diesem Versuche gilt das beim vorhergehenden über Anwendung des Verdünnungsmittels Gesagte. Das Paratoluphenylamidin,

$$p\begin{array}{l} C_6H_4C{=}NH \\ \big| \qquad \big| \\ CH_3\ NHC_6H_5 \end{array},$$

zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie sein Isomeres. Es wurde ebenso wie dieses aus Benzol zur Analyse rein gewonnen. Der Schmelzp. liegt bei 149°.

Analyse:

0,1320 Grm. Subst. lieferten 0,0825 Grm. H_2O und 0,3868 Grm. CO_2.

0,1296 Grm. Subst. lieferten 14,98 Ccm. N bei 12° und 760,5 Mm. Druck = 0,01769 Grm. N.

Also:	$C = 79,81\,\%$,
	$H = 6,94\,\%$,
	$N = 13,64\,\%$.

Diacetylparatoluphenylamidin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde das Amidin, genau so wie bei der Gewinnung des Diacetylbenzenylphenylamidins, in wenig überschüssigem Essigsäureanhydrid gelöst, und die Lösung längere Zeit im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten und längerem Stehen schieden sich beim Reiben der Gefässwände Krystalle ab, die für die Analyse aus Alkohol, in dem sie nicht so leicht löslich sind, als das Amidin selbst, umkrystallisirt wurden. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 121°—122°. Bei der Stickstoffbestimmung gaben:

0,1397 Grm. Subst. 11,65 Ccm. N bei 11,5° und 751,5 Mm. Druck = 0,01364 Grm. N.

Das ist $N = 9,77\,\%$.

Die Formel $C_{18}H_{18}N_2O_2$ fordert für

$N = 9,53\,\%$.



VIII. Einwirkung von Natrium auf Anilin und β-Naphtonitril.

Die Reaction ging im Allgemeinen glatt von statten, nur war sie träger als die bisher beschriebenen und die Ausbeute war eine ziemlich geringe. Was die Löslichkeitsverhältnisse anbetrifft, so ist hervorzuheben, dass sich das β-Naphtophenylamidin

$$\beta\, C_{10}H_7CNH \atop \quad | \atop \quad NHC_6H_5$$

nicht mehr mit so grosser Leichtigkeit in Alkohol, Aether und Benzol löst, wie die bisher beschriebenen Amidine. In Ligroïn ist es sogar in der Wärme ungeheuer schwer und wenig löslich, jedoch wurde es aus diesem Lösungsmittel zur Analyse umkrystallisirt, weil es auf diese Weise leicht von den anhaftenden Färbungen zu befreien war. Es fällt daraus beim Erkalten in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 162°—163°.

Analyse:

0,1380 Grm. Subst. gaben 0,0735 Grm. H_2O und 0,4208 Grm. CO_2.

0,1322 Grm. Subst. gaben 13,10 Ccm. N bei 21° und 758 Mm. Druck = 0,01484 Grm. N.

Also:
C = 83,16 %,
H = 5,90 %,
N = 11,23 %.

Die Formel $C_{17}H_{14}N_2$ fordert:
C = 82,93 %,
H = 5,69 %,
N = 11,38 %.

IV. Einwirkung von Natrium auf Anilin und α-Naphtonitril.

Bei der Gewinnung des α-Naphtophenylamidins waren grosse Schwierigkeiten zu überwinden. Durch die bei den übrigen Nitrilen immer angewendete Methode, wie ich sie beim Benzenylphenylamidin beschrieb, habe ich den Körper neben einer grossen Menge von schwarzen Schmieren stets als stark verunreinigte halbfeste Masse erhalten. Erst bei Anwendung folgenden Verfahrens konnte ich wenige Zehntel-

Gramm annähernd analysenreiner Substanz, obgleich ich 10 Grm. Nitril verbraucht hatte, gewinnen. Die Benzollösung wurde mit viel Ligroïn versetzt, und das Ausgeschiedene nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Thonteller in Wasser eingetragen. Die halbfeste, im Wasser schwimmende Masse wurde dann möglichst vollständig in Aether aufgenommen, und die ätherische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure stark durchgeschüttelt, die saure Lösung endlich nach dem Verjagen des gelösten Aethers und Abfiltriren der Unreinigkeiten noch ziemlich stark gelb gefärbt mit Ammoniak im Ueberschuss gefällt. Dabei schied sich das Amidin meist als halbfeste Masse ab. Diese wurde dann drei bis vier Mal aus Aether durch langsames Verdunsten desselben umkrystallisirt. Doch hafteten immer noch hartnäckig gelbliche Schmieren an, die den Schmelzpunkt um 10° herunterdrückten. Endlich konnte nach abermaligem Umkrystallisiren aus Aether und Waschen der abgesaugten Krystalle mit demselben der Schmelzpunkt bis auf 128°—130° gebracht werden.

0,1742 Grm. Subst. gaben 0,0935 Grm. H_2O und 0,5265 Grm. CO_2.

Das ist C = 82,43 %,
H = 5,97 %.

Die theoretischen Zahlen sind dieselben wie bei der β-Verbindung.

Zum Schlusse seien noch einige Bemerkungen über die Ausbeuten und die Löslichkeit der von mir untersuchten Amidine hinzugefügt. Die Löslichkeit der mit Benzonitril, den Tolunitrilen und Naphtonitrilen dargestellten Amidine nimmt, in der Reihenfolge der Aufzählung, sowohl in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform als auch ganz besonders in Ligroïn ab. Ebenso wird die Ausbeute, welche bei Darstellung des Benzenylphenylamidins so gut war, in derselben Reihenfolge immer schlechter, bis bei Verwendung von α-Naphtonitril nur ganz geringe Mengen des Amidins rein erhalten werden konnten.

II. Theil.

Einwirkung von Natrium auf Benzonitril in Benzollösung.

Zu interessanten Resultaten bin ich gekommen, als ich zur Verbindung mit Benzonitril nicht ein primäres, sondern ein tertiäres Amin (Dimethylanilin) verwendete. Es war ja vorauszusehen, dass die Reaction ganz anders verlaufen würde, da beim tertiären Amin kein bewegliches Wasserstoffatom mehr vorhanden ist. Es entstand bei diesem Versuche ein in schönen Nadeln krystallisirender, krystallalkoholhaltiger Körper, dessen Analysen aber zu keiner Vermuthung über eine Einwirkung des Dimethylanilins auf Benzonitril stimmen wollten. Derselbe Körper bildete sich bei Einwirkung von Natrium auf Ammoniak und Benzonitril in Benzollösung. Zum Ueberfluss liess ich noch Natrium auf ein Gemisch von Benzonitril und Chinolin wirken und kam abermals auf diesen Körper. Nun war kein Zweifel mehr, dass derselbe durch Natrium aus Benzonitril allein in Benzollösung entsteht.

Um das richtige Verhältniss der Reagentien zu finden, war eine grosse Reihe von Versuchen nöthig. Zuerst wurde das Verhältniss von 2 Mol. Benzonitril auf 1 Atom Natrium eingehalten, das ist 10 Grm. C_6H_5CN und 1,1 Grm. unter Xylol geschmolzenes und durch Schütteln fein vertheiltes Natrium. Das Benzonitril wurde stark mit trocknem Benzol verdünnt und nach dem Zufügen des Natriums mehrere Tage auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung tief dunkel, und alsbald schied sich ein brauner Niederschlag aus, welcher aber gegen Ende der Reaction gelb wurde und schliesslich nur noch von einigen dunklen Punkten durchsetzt war. Auch hier war es vortheilhaft, mit einem Glasstempel die Reactionsmasse dann und wann durchzukneten, um alles Natrium in Reaction zu bringen. Sobald das Natrium verschwunden war, wurde mit $^1/_2$—$^3/_4$ Lit. Ligroïn versetzt, wodurch noch eine nicht unbeträchtliche Fällung entstand. Nach dem Absaugen des Niederschlages und Befreien desselben vom anhaftenden Ligroïn und Benzol auf einem Thonteller oder Fliesspapier, wurde derselbe vorsichtig (wegen

etwa noch vorhandenen Natriums) in kleinen Portionen in Wasser eingetragen zum Lösen des sich bei dieser Reaction ebenfalls bildenden Cyannatriums und Zersetzen der Natriumverbindung des Reactionskörpers. Es stellte sich dabei heraus, dass alles Natrium aufgebraucht worden war. Der unlöslich gebliebene Niederschlag wurde dann durch Absaugen und wiederholtes Waschen mit Wasser von der Cyannatriumlösung getrennt und aus absolutem Alkohol, worin er in der Hitze nicht sehr schwer, in der Kälte viel weniger löslich ist, umkrystallisirt und nach zweimaliger Krystallisation analysenrein gewonnen in schönen, oft ziemlich langen, weissen Nadeln (mit einem Stich ins Gelbliche). Aus der vom Cyannatrium und der Natriumverbindung dieses Körpers abgesaugten Ligroïn-Benzollösung konnte durch Verdunsten des Lösungsmittels eine nicht ganz unbeträchtliche Menge von Kyaphenin isolirt werden, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig, woraus es in langen, dünnen Nadeln beim langsamen Erkalten der Lösung anschiesst, und Schmelzpunktsbestimmung (228°) als solches erkannt wurde. Zum Ueberfluss ergab eine Stickstoffbestimmung volle Gewissheit.

0,1650 Grm. Subst. gaben 20,85 Ccm. N bei 22,5° und 755 Mm. Druck = 0,02271 Grm. N.

Also $N = 13,76\,\%$,

während $(C_6H_5CN)_3$ fordert $N = 13,60\,\%$.

Zur Bestimmung des gebildeten Cyannatriums wurde die dasselbe enthaltende wässrige Lösung auf 1000 Ccm. verdünnt, und je 100 Ccm. (zur Bestimmung) entnommen.

Aus 100 Ccm. wurden gefällt 0,3320 Grm. AgCN.
Aus 1000 Ccm. wurden gefällt 3,320 Grm. AgCN.

Es verhält sich nun:

$$134 : 23 = 3,320 : x = AgCN : Na; \text{ also } x = 0,568.$$

Zur Bildung von Cyannatrium ist also 0,568 Grm. Natrium verbraucht worden, das ist etwas mehr als die Hälfte des überhaupt angewendeten (1,1 Grm.).

In vielen folgenden Versuchen wurde nun einmal aus diesem Grunde und weiter, weil alles Natrium aufgebraucht worden war, das Verhältniss $4\,C_6H_5CN$ zu $3\,Na$ angewendet,

das ist auf 10 Grm. C_6H_5CN 1,7 Grm. Na. Auch hierbei wurde einmal die Menge des gebildeten Cyannatriums bestimmt, obgleich noch viel unverändertes Natrium in der Reactionsmasse vorhanden war.

1000 Ccm. Lösung lieferten 4,331 Grm. AgCN, dem entsprechen 0,743 Grm. Natrium.

Es wurde also mehr als $^1/_3$ des angewendeten Natriums zur Bildung von Cyannatrium verbraucht; das Resultat ist demnach ziemlich das gleiche als bei den vorher beschriebenen Versuchen mit $2C_6H_5CN$ und 1 Na, und es wäre dann ungefähr $^1/_3$ des Natriums noch unverändert geblieben. Endlich habe ich bei einigen Versuchen $5C_6H_5CN$ und 3 Na in Reaction gebracht; indessen ist sicher $2C_6H_5CN$ zu 1 Na das richtige Verhältniss. Es finden eben noch Nebenreactionen statt, wie ja auch die Bildung von Kyaphenin beweist. Um möglichst gute Ausbeuten zu erzielen, habe ich immer auf $2C_6H_5CN$ 1 Na verwendet mit einem Ueberschusse von wenigen Zehntel-Gramm Natrium bei Verwendung von 10 Grm. Benzonitril. Von dem Vorgange habe ich mir folgendes Bild gemacht: Durch 1 Atom Natrium wird 1 Mol. Benzonitril in die Gruppen C_6H_5 und CN gespalten, es bildet sich NaCN und das andere Natriumatom tritt mit 3 Mol. Benzonitril und C_6H_5 zur Natriumverbindung des neuen Körpers zusammen. Also:

$$4C_6H_5CN + Na_2 = NaCN + C_{27}H_{20}N_3Na.$$

Bei der Zersetzung derselben mit Wasser wird dann Natrium durch Wasserstoff ersetzt, und der Körper hat die empirische Zusammensetzung $C_{27}H_{21}N_3$, welche durch die Analysen bestätigt wird. Derselbe besitzt basische Natur, denn er löst sich leicht in Eisessig und kann aus dieser Lösung nur durch Alkali wieder gefällt werden. Ferner sind mehrere Salze mit Mineralsäuren von mir dargestellt worden. Aus Alkohol krystallisirt er krystallalkoholhaltig. Theilweise bei längerem Liegen an der Luft oder im Exsiccator, schnell beim Erhitzen auf 100° entweicht die Krystallflüssigkeit.

Zwei Bestimmungen derselben ergaben 10,72 % und 10,52 %, indem 0,5477 Grm. Substanz 0,0587 Grm. und 1,7962 Grm. Substanz 0,1890 Grm. an Gewicht verloren. Für die Formel $C_{27}H_{21}N_3$ berechnet, beträgt diese Menge genau 1 Mol. C_2H_5OH. $C_{27}H_{21}N_3 + C_2H_5OH$ enthält an C_2H_5OH 10,62 %.

Es wurde hierbei die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass der alkoholfreie Körper, welcher nach dem Erhitzen, das im Dunklen geschehen war, schneeweiss erhalten wurde, am Lichte sich schnell rosaroth färbt, also lichtempfindlich ist, beim nochmaligen Erhitzen oder längeren Verweilen im Dunklen aber die Färkung wieder verliert. Die Analysenresultate des alkoholfreien Körpers waren folgende:

0,1870 Grm. Subst. gaben 0,0950 Grm. H_2O und 0,5744 Grm. CO_2.
0,1505 Grm. Subst. gaben 0,0775 Grm. H_2O und 0,4615 Grm. CO_2.
0,1290 Grm. Subst. gaben 0,0691 Grm. H_2O und 0,3950 Grm. CO_2.
0,4213 Grm. Subst. gaben 40,40 Ccm. N bei 14,5° und 753 Mm. Druck = 0,04688 Grm. N.
0,2815 Grm. Subst. gaben 26,71 Ccm. N bei 15° und 750 Mm. Druck = 0,03082 Grm. N.
0,2021 Grm. Subst. gaben 19,18 Ccm. N bei 16° und 758 Mm. Druck = 0,02227 Grm. N.
0,1400 Grm. Subst. gaben 13,50 Ccm. N bei 19° und 759 Mm. Druck = 0,01548 Grm. N.

Also:

C = 83,77 %,	83,63 %,	83,51 %	—
H = 5,65 %,	5,72 %,	5,96 %	—
N = 11,13 %,	10,95 %,	11,02 %	11,06 %.

Die Berechnung für $C_{27}H_{21}N_3$ giebt:

C = 83,72 %,
H = 5,43 %,
N = 10,85 %.

Die Base ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Aether und Chloroform. Durch Kochen mit Wasser wird sie nicht verändert, ebenso wirkt weder wässrige noch alkoholische Natronlauge in der Siedehitze auf sie ein. Ihr Schmelzp. liegt bei 190°—191°.

Um nun einige Klarheit über die Constitution zu erlangen, wurde zunächst versucht, durch Behandlung mit Chromsäure in Eisessiglösung Oxydation und dadurch vielleicht Spaltung herbeizuführen. Es wurde ein Ueberschuss von CrO_3 angewendet. Beim Erhitzen färbte sich die Lösung dunkelbraun; durch Eingiessen in Wasser wurde ein orangefarbener Niederschlag ausgefällt, welcher sich aber nicht als Spaltungsprodukt, sondern als chromsaures Salz herausstellte, indem er beim Glühen auf dem Platinbleche grünes Cr_2O_3 zurückliess. Auch dieses Salz ist lichtempfindlich; es färbt sich an den vom Lichte

betroffenen Stellen nach und nach tief braun. Die Analysen des Körpers gaben folgende Zahlen:

0,1716 Grm. Subst. lieferten 9,0747 Grm. H_2O und 0,3989 Grm. CO_2.
0,1880 Grm. Subst. lieferten 0,0760 Grm. H_2O und 0,4385 Grm. CO_2.
0,2115 Grm. Subst. lieferten 0,0914 Grm. H_2O und 0,4955 Grm. CO_2.
0,1895 Grm. Subst. lieferten 14,82 Ccm. N bei 22° und 757 Mm. Druck = 0,01607 Grm. N.
0,2995 Grm. Subst. lieferten 0,0458 Grm. Cr_2O_3 = 0,03142 Grm. Cr.
0,1880 Grm. Subst. lieferten 0,0288 Grm. Cr_2O_3 = 0,0196 Grm. Cr.

Also:

C = 68,40 %,	68,61 %,	68,90 %,
H = 4,84 %,	4,49 %,	4,80 %.
N = 8,48 %,	—	—
Cr = 10,5 %,	10,5 %.	—

Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3CrO_4$:

C = 64,16 %,
H = 4,56 %,
N = 8,31 %,
Cr = 10,29 %.

Es war also das saure chromsaure Salz entstanden.

Das chlorwasserstoffsaure Salz der Base habe ich erhalten durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Benzollösung derselben. Es fällt in körnigen Krystallen aus. Zur Chlorbestimmung wurde Substanz, welche ungefähr 1—2 Tage lang neben Aetzkali im Exsiccator gelegen hatte, verwendet. Zu langes Aufbewahren ist nicht rathsam, weil dann langsam Chlorwasserstoff abraucht und in Folge dessen zu wenig Chlor gefunden wird. Durch Kochen mit wässrigem Ammoniak wurde das Salz zersetzt und nach dem Abfiltriren der freien Base Chlor durch Silbernitrat in der Lösung bestimmt.

Dabei gaben:
0,3277 Grm. Salz 0,1049 Grm. AgCl, also 0,02596 Grm. Cl, mithin Cl = 7,92 %.

Das Salz hat also die Formel $C_{27}H_{22}N_3Cl$ mit 8,27 % Cl.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde das chlorwasserstoffsaure Salz in Alkohol gelöst (da es in Wasser sehr schwer löslich ist), die Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, worauf das Doppelsalz in kleinen sechseckigen Krystallen sich ausschied. Zur Analyse wurde es bei 110°—115° getrocknet.

Dabei gaben:

0,2010 Grm. Subst. 0,0735 Grm. H_2O und 0,3960 Grm. CO_2,
0,2055 Grm. Subst. 0,0335 Grm. Pt.

Also: C = 53,75 %, H = 4,06 %, Pt = 16,30 %.

Es stellte sich somit heraus, dass dasselbe mit 1 Mol. H_2O krystallisirt, welches bei der Trockentemperatur noch nicht entwichen war.

Berechnet für $C_{54}H_{44}N_6Cl_6Pt + H_2O$:

C = 54.05 %, Pt = 16,26 %.
H = 3,83 %.

Ebenso, wie die Behandlung der Base mit CrO_3 keine Spaltung herbeiführte, konnte ich in dieser Richtung auch durch Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure kein Resultat erzielen. Es wurde dieser Versuch deshalb unternommen, um eine etwa noch vorhandene CN-Gruppe durch Wasserzufuhr, wie dies gerade Schwefelsäure oft thut, in $CONH_2$ zu verwandeln. Die Base wurde zu dem Zwecke in Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst, wobei eine gelb gefärbte Lösung entstand. Durch Eingiessen derselben in Wasser schied sich ein weisses Pulver aus, dessen Schmelzp. nach dem Trocknen bei ungefähr 250° lag. Gereinigt wurde dasselbe durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether. Zuerst glaubte ich das erwartete Säureamid in Händen zu haben, da der Schwefelgehalt des Körpers übersehen wurde, es stellte sich aber bald heraus, dass das saure schwefelsaure Salz der Base entstanden war, welches in Wasser fast unlöslich ist. Die Analysen desselben lieferten folgende Werthe:

0,1243 Grm. Subst. gaben 0,0557 Grm. H_2O und 0,3032 Grm. CO_2.
0,1265 Grm. Subst. gaben 0,0585 Grm. H_2O und 0,3087 Grm. CO_2.
0,1303 Grm. Subst. gaben 10,70 Ccm. N bei 23,5° und 757 Mm. Druck = 0,01193 Grm. N.
0,1414 Grm. Subst. gaben 11,80 Ccm. N bei 24,5° und 756,5 Mm. Druck = 0,01305 Grm. N.

Also:	C = 66,52 %,	66,55 %,
	H = 4,98 %,	5,18 %,
	N = 9,15 %,	9,23 %.

Berechnet für $C_{27}H_{23}N_3SO_4$:

C = 66,80 %,
H = 4,74 %,
N = 8,66 %.

Durch Einschluss mit concentrirter Salzsäure und Erhitzen auf 140° wurde die Base vollkommen gespalten, doch konnte nur Benzoësäure und NH_4Cl mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auch ein Einschluss mit verdünnter Salzsäure führte zu demselben Ziele; es hatte sich zwar nebenbei noch ein Oel gebildet, welches nach und nach halb fest wurde, über dessen Natur konnte ich jedoch keine Klarheit gewinnen.

Endlich versuchte ich durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge eine Spaltung herbeizuführen. Ein blosses Kochen oder Erhitzen im Druckkolben auf dem Wasserbade führte nicht zu dem gewünschten Ziele, wohl aber ein Einschluss im Druckrohre unter Erhitzen auf 150°. Beim Oeffnen des Rohres war kein oder nur sehr schwacher Druck vorhanden; es konnte aber sehr starker Geruch nach Ammoniak wahrgenommen werden. Die ganze Reactionsmasse wurde nun stark mit Wasser verdünnt, wodurch nach kräftigem Schütteln das anfangs breiartig Ausgeschiedene in krystallinischem Zustande erhalten werden konnte. Nach dem Absaugen der Krystalle wurde durch Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit eine milchige Trübung, die wohl von wenig ölig ausgeschiedenem Körper herrührte, beseitigt, der Aether hinterliess dieselbe Substanz. Sie war gut aus heissem Wasser umzukrystallisiren, worin sie in der Hitze zwar nicht leicht, in der Kälte aber sehr wenig löslich ist. Nach zweimaligem Umkrystallisiren schmolz der Körper bei 65°—66°; er krystallisirt in weissen, kleinen, glänzenden Blättchen. Er war weder basisch noch stickstoffhaltig. Bei der Analyse gaben:

0,1123 Grm. Subst. 0,0655 Grm. H_2O und 0,3492 Grm. CO_2.

Also: C = 84,81 %,
H = 6,48 %.

Für $C_{13}H_{12}O$ berechnet sich:

C = 84,78 %,
H = 6,52 %,
O = 8,70 %.

Es ist kein Zweifel, dass sich Diphenylcarbinol

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CHOH$$

vom Schmelzp. 67° gebildet hatte neben Ammoniak. Die nach dem Ausäthern zurückbleibende alkalische Lösung wurde mit

verdünnter Schwefelsäure angesäuert und abermals ausgeäthert. Aus diesem Aetherauszug hinterblieb Benzoësäure (Schmelzp. 120°). Auf Grund dieses Ergebnisses muss man für die Spaltungsreaction folgende Gleichung aufstellen:

$$C_{27}H_{21}N_3 + 2KOH + 3H_2O = 2C_6H_5COOK + 3NH_3 + (C_6H_5)_2CO,$$

da bekanntlich Benzophenon durch alkoholisches Kali beim Erhitzen auf 150° im Druckrohre zu Diphenylcarbinol reducirt wird. Dieser Versuch beweist, dass in dem neuen Körper die Gruppe $(C_6H_5)_2C$ vorhanden ist, und man kann annehmen, dass die 3 Mol. Benzonitril ähnlich wie bei der Kyapheninbildung zu einem symmetrischen Triazinringe zusammentreten, so dass eins der folgenden Formelbilder, die sich durch die Stellung der NH-Gruppe zu dem Complex $C(C_6H_5)_2$ von einander unterscheiden, die Constitution des Körpers wiedergeben würde:

```
          H
          N                                   N
        /   \     C6H5                     //   \     C6H5
C6H5C         C <                  C6H5C          C <
    ||        |   C6H5                 |          |   C6H5
    N         N                     H—N           N           .
      \     //                          \       //
         C                                  C
        C6H5                               C6H5
```

Dihydrotetraphenyltriazin.

Die folgenden Versuche bilden weitere Belege für die grössere Wahrscheinlichkeit der ersten Formel, da bei ihnen gewissermassen die Gruppe $(C_6H_5)_2CNH$ in Reaction tritt. Die Base wurde mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin und wenig Alkohol eingeschlossen und auf 140° erhitzt. Dabei wurde der Ring gesprengt und es hatte sich (neben Kyaphenin, das wohl aus dem nascirenden C_6H_5CN entsteht) NH_4Cl und ein Körper, der nach öfterem Umkrystallisiren aus Essigsäure oder Ligroïn bei 134°—135° schmolz, nach dem Erkalten ausgeschieden. NH_4Cl wurde nachgewiesen durch Auswaschen der abgesaugten Krystalle mit Wasser, in der wässrigen Lösung beim Versetzen mit Natronlauge schon am Geruche nach Ammoniak, ausserdem durch Nessler's Reagens, welches indessen von noch vorhandenem Phenylhydrazin zugleich reducirt wurde. Die Analysen der Substanz lieferten folgende Zahlen:

0,1254 Grm. Substanz gaben 0,0698 Grm. H_2O und 0,3833 Grm. CO_2.

0,1368 Grm. Substanz gaben 13,25 Ccm. N bei 22,5° und 748 Mm. Druck = 0,01461 Grm. N.

0,1439 Grm. Subst. gaben 12,72 Ccm. N bei 12° und 749 Mm. Druck = 0,01486 Grm. N.

Also:	C = 83,37 %,	—
	H = 6,14 %,	—
	N = 10,72 %,	10,33 %.

Die Zahlen deuten auf das Hydrazon des Benzophenons

$$(C_6H_5)_2C = N - NHC_6H_5$$

mit dem Schmelzp. 137°, welches enthält:

C = 83,82 %,
H = 5,88 %,
N = 10,30 %.

Die Zersetzung ist somit folgendermassen vor sich gegangen:

(Triazin-Formel mit H, N, C_6H_5 C, C, C_6H_5, C_6H_5, N, N, C, C_6H_5) $+ HClH_2N-NHC_6H_5$

$$= 2C_6H_5CN + NH_4Cl + (C_6H_5)_2C = N - NHC_6H_5.$$

Ein ganz analoger Versuch wurde mit salzsaurem Hydroxylamin ausgeführt. Auch hier wurde das Triazin mit einem ziemlich grossen Ueberschuss von NH_2OHHCl in wenig Alkohol im Einschlussrohre auf 140°—150° erhitzt; beim Oeffnen des Rohres zeigte sich gewaltiger Druck, was beim vorhergehenden Versuche nicht der Fall war; der Geruch und die grünliche Flamme des entweichenden Gases, sowie das Sieden der Flüssigkeit in der warmen Hand liessen auf C_2H_5Cl schliessen. Auch hier hatten sich Krystalle ausgeschieden, welche aber nur aus NH_4Cl bestanden. Die abgesogene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol und C_2H_5Cl befreit, die zurückbleibende halbfeste Masse mit Wasser ausgeschüttelt zur Entfernung von etwa noch vorhandenem Chlorammonium und ausgeäthert. Die wässrige Lösung war intensiv blauroth gefärbt, während der Aetherauszug nur eine schwache Rothfärbung angenommen hatte. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine mit viel Oel durchtränkte Krystallmasse, die

von demselben auf dem Thonteller befreit wurde. Das Oel bestand aus Benzoësäureäthylester, dessen charakteristischer Geruch mit voller Bestimmtheit wahrgenommen wurde. Die Krystalle wurden in alkoholischer Lösung mit Blutkohle behandelt und dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Merkwürdiger Weise krystallisirte der Körper bei einem Versuche in Blättchen, während bei einem folgenden Blättchen und Nadeln neben einander vorhanden waren, die durch Krystallisation nicht zu trennen waren. Bei der Analyse des in Blättchen krystallisirenden Körpers ergaben:

0,1352 Grm. Subst. 0,0698 Grm. H_2O und 0,3922 Grm. CO_2,

0,1365 Grm. Subst. 8,90 Ccm. N bei 10° und 771 Mm. Druck = 0,010787 Grm. N,

0,1460 Grm. Subst. 9,60 Ccm. N bei 11° und 765 Mm. Druck = 0,011501 Grm. N.

Also:		
	C = 79,12 %,	—
	H = 5,70 %,	—
	N = 7,88 %,	7,90 %.

Der Schmelzpunkt des Körpers war ganz unscharf von 128°—138°. Die Zahlen weisen zwar auf Benzophenonoxim mit:

C = 79,19 %,
H = 5,58 %,
N = 7,11 %.

Benzophenonoxim krystallisirt aber in Nadeln und besitzt den Schmelzp. 140°.

Bei einem weiteren Versuche wurden jedoch diese Schwierigkeiten vollkommen gehoben, indem das Einschmelzrohr nur bis zu einer Temperatur von 130° erhitzt wurde. Beim Oeffnen des Rohres war fast gar kein Druck vorhanden und aus der alkoholischen Lösung, welche fast farblos geblieben war, konnte mit Leichtigkeit das den Schmelzp. 139° zeigende Benzophenonoxim isolirt werden. Hiervon gaben:

0,1310 Grm. Subst. 0,0695 Grm. H_2O und 0,3795 Grm. CO_2,

0,1752 Grm. Subst. 11,35 Ccm. N bei 20° und 751 Mm. Druck = 0,01283 Grm. N.

Also:
C = 79,01 %,
H = 5,89 %,
N = 7,30 %,

Es ist somit kein Zweifel, dass sich das salzsaure Hydroxylamin bei der höheren Temperatur in freies Hydroxyl-

amin und HCl dissociirt, worauf letztere mit dem Alkohol C_2H_5Cl und aus dem freiwerdenden C_6H_5CN mit Alkohol Benzoësäureäthylester und NH_4Cl bildet, während es das Benzophenonoxim nach der Beckmann'schen Reaction theilweise in Benzanilid umwandelt, welches ja dieselbe empirische Zusammensetzung wie Benzophenonoxim hat, also die Analyse nicht beeinflussen kann.

Um das Vorhandensein einer Imidgruppe im Triazin zu beweisen, habe ich versucht, nach Analogie der Bildung des Nitrosopiperidins, durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Benzollösung der Base eine Nitrosoverbindung derselben zu erhalten. Dabei schied sich ein weisser Körper ab, welcher durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Benzol in alkoholhaltigen, glänzenden Blättchen krystallisirte. Die Analysen des vom Alkohol befreiten Körpers lieferten folgende Zahlen:

0,1356 Grm. Subst. gaben 0,0602 Grm. H_2O und 0,3573 Grm. CO_2.
0,1380 Grm. Subst. gaben 0,0623 Grm. H_2O und 0,3644 Grm. CO_2.
0,1478 Grm. Subst. gaben 0,0660 Grm. H_2O und 0,3905 Grm. CO_2.
0,1375 Grm. Subst. gaben 13,90 Ccm. N bei 13° und 764 Mm. Druck = 0,01644 Grm. N.
0,1492 Grm. Subst. gaben 14,90 Ccm. N bei 12,5° und 762 Mm. Druck = 0,01764 Grm. N.

Also:	C = 71,87 %,	72,02 %,	72,05 %,
	H = 4,94 %,	5,02 %,	4,96 %,
	N = 11,95 %,	11,83 %.	—

Es war dieser Körper also nicht das erwartete Nitrosoprodukt, sondern das wahrscheinlich durch secundäre Oxydation entstandene salpetersaure Salz des Triazins.

Für die Formel $C_{27}H_{22}N_4O_3$ berechnet sich:

C = 72,00 %,
H = 4,89 %,
N = 12,44 %.

Ein direct aus dem Triazin durch Salpetersäure dargestelltes Salz zeigte dieselben Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 196°—197°, wobei sich der Körper heftig unter Abgabe von Stickoxyden zersetzt. Unter den Zersetzungsprodukten konnte Benzonitril und Kyaphenin mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Endlich möchte ich noch erwähnen, dass ich viele Versuche

angestellt habe, durch Behandlung von anderen aromatischen Nitrilen in Benzollösung mit Natrium zu homologen Körpern zu gelangen. Es war zwar in allen Fällen eine Einwirkung des Metalles zu erkennen, jedoch waren dabei so viele Reactionen nebeneinanderher gegangen, dass kein einziger einheitlicher Körper geschweige denn ein Homologes des Dihydrotetraphenyltriazins zu isoliren war.

XI. R. Engelhardt. Ueber die Einwirkung von Hydrazinen auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.

Einleitung.

Obgleich Kolbe und Frankland bereits im Jahre 1847 bei der Bildung von Kyanäthin, der durch Einwirkung metallischen Natriums auf Cyanäthyl hervorgehenden starken Base, die polymerisirende Wirkung dieses Metalles auf Nitrile beobachtet hatten[1]), sollten doch einige Jahrzehnte vergehen, ehe die Constitution jener Verbindung ihre Aufklärung fand. E. von Meyer gelang es, durch umfangreiche Untersuchungen diese Frage zu lösen, und damit zugleich die chemische Constitution der dem Kyanäthin homologen Basen, wie die des vorher von Bayer näher beschriebenen[2]), aus Cyanmethyl in gleicher Weise sich bildenden Kyanmethins nachzuweisen, und diese als alkylirte Amidomiazine zu erkennen.[3])

Gelegentlich dieser Arbeiten konnte nun E. von Meyer die interessante Thatsache feststellen, dass bei Mässigung der Reactionstemperatur durch Anwendung eines indifferenten Verdünnungsmittels, wie Aether, Benzol etc., die Einwirkung des Natriums auf Nitrile in ganz anderer Weise sich vollzieht, wie ohne ein solches.[4]) Es stellte sich bald heraus, dass in diesem Falle nicht wie sonst 3 Mol. Nitril zu einem Kyanalkin zusammentreten, sondern dass sich die Polymerisation vielmehr

---

[1]) Ann. Chem. 65, 269.
[2]) Ber. 2, 319 u. 4, 176.
[3]) Dies. Journ. [2] 39, 262. [4]) Das. 37, 411.

nur auf 2 Mol. Nitril beschränkt, während ein drittes zur Bildung von Cyannatrium und Kohlenwasserstoff verwendet wird.[1])

Von diesen so entstehenden, als Dinitrile bezeichneten Körpern, deren erster Vertreter im Dipropionitril beobachtet wurde[2]), und ihren Abkömmlingen sind seit jener Entdeckung durch E. von Meyer und seine Schüler eine ganze Reihe in zahlreichen Abhandlungen beschrieben worden; es gehören diese Verbindungen theilweise der Fettreihe an, theilweise sind sie fettaromatischer Natur, je nachdem Nitrile der Fettreihe unter sich, oder mit solchen der aromatischen Reihe in Wirkung traten.

Im Anschluss an diese Reaction wurden nun neuerdings durch R. Walther Versuche angestellt[3]), welche ergaben, dass auch andere Körper, soweit sie ihrer chemischen Natur nach dazu geeignet sind, die Fähigkeit besitzen, sich mit Nitrilen unter dem Einflusse metallischen Natriums zu vereinigen. So wurde durch Einwirkung von 2 Mol. Natrium auf 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Anilin neben Cyannatrium und Benzol das bereits früher von Bernthsen[4]) aus salzsaurem Anilin und Benzonitril gewonnene Benzenylphenylamidin erhalten, in dessen Constitution das Anilin dieselbe Rolle spielt, wie z. B. im Benzoacetodinitril das Acetonitril.

Wurde an Stelle des Anilins Phenylhydrazin angewandt, so wurde ebenfalls ein wohlcharakterisirtes festes Produkt erhalten, welches nach seiner Analyse auf einen Körper führte, der aus einem dem Benzenylphenylamidin entsprechenden Benzenylphenylhydrazidin durch Abspaltung von Ammoniak entstanden sein konnte.

Auf Vorschlag des Hrn. Prof. Dr. E. von Meyer habe ich es nun unternommen, den aus Phenylhydrazin und Benzonitril in genannter Weise erhaltenen Körper näher zu untersuchen, und die Reaction zwischen Nitrilen und Hydrazinen unter dem Einflusse von Natrium im Allgemeinen näher zu studiren.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 336. [2]) Das. 37, 411. [3]) Das. 50, 91.
[4]) Ann. Chem. 182, 350.

I. Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzonitril.

Zur Darstellung des von R. Walther[1]) beobachteten, aber nicht näher untersuchten Reactionsproduktes wurde in Rücksicht auf die bei der Dinitrilbildung beobachtete Reaction, bei welcher 2 Mol. Natrium und 3 Mol. Nitril in Wirkung treten, zu einem in einem Kolben befindlichen, durch etwa die dreifache Menge wasserfreien Benzols verdünnten Gemisch von 1 Mol. Phenylhydrazin (10,8 Grm.) und 2 Mol. Benzonitril (20,6 Grm.) so lange Natrium in feinen Scheibchen gefügt, bis nichts mehr von demselben gelöst wurde. Die Einwirkung des Natriums, welches sich während der ziemlich lebhaften Reaction mit tiefrother Farbe überzog, wurde durch Erwärmen des Gemisches eingeleitet und am Rückflusskühler bei Siedetemperatur zu Ende geführt; begleitet wurde dieselbe von der Abspaltung reichlicher Mengen Ammoniak.

Nachdem zur Zerstörung etwa noch vorhandener Natriumtheilchen dem Kolbeninhalte einige Cubikcentimeter Alkohol zugefügt worden waren, blieb nach Entfernung dieses und des als Lösungsmittel dienenden Benzols durch Destillation auf dem Wasserbade im Kolben ein dickes, braungefärbtes, öliges Produkt zurück, das mit warmem Wasser gewaschen, beim Erkalten allmählich zu einem festen Kuchen erstarrte. Wurde derselbe in heissem 95procent. Alkohol gelöst, so schieden sich nach kurzer Zeit beim Reiben mit dem Glasstabe in reichlichen Mengen kleine, weisse, nadelförmige Krystalle ab, die bald einen dicken Krystallbrei bildeten, der dann abgesaugt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und nochmals in gleicher Weise umkrystallisirt wurde.

Auf diese Weise erhält man ein analysenreines Produkt, das je nach der längeren oder kürzeren Krystallisationszeit und der Concentration der Lösung in derben, farblosen Prismen, bis feinen, weissen Nadeln sich abscheidet.

Die Ausbeute betrug über 90% des unverdünnten Gesammtgemisches.

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 91.

Es lag von vornherein nahe zu vermuthen, zumal R. Walther bei Ersatz des Phenylhydrazins durch Anilin unter sonst gleichen Bedingungen ein dem Benzoacetodinitril der Constitution:

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ CH_2 . CN \end{array}\right.$$

entsprechendes Benzenylphenylamidin der Constitution:

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ NH . C_6H_5 \end{array}\right.$$

erhalten hatte[1]), bei dessen Bildung analog dem Verbrauch des zweiten Acetonitrils zu Methan und Cyannatrium das zweite Benzonitril zur Bildung von Benzol und Cyannatrium gedient hatte, dass das Phenylhydrazin in entsprechender Weise in Reaction treten könne, so zwar, dass man als Endprodukt einen Körper erhalten haben würde der Constitution:

$$C_6H_5 . C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ N-NH_2 \\ \dot{C}_6H_5 \end{array}\right., \text{ bez. } C_6H_5 . C\left\langle\begin{array}{l} NH \\ N-NH . C_6H_5 \\ \dot{H} \end{array}\right.,$$

je nachdem der Wasserstoff der Imid- oder ein solcher der Amidgruppe des Phenylhydrazins zum Stickstoff der Cyangruppe im Benzonitril gewandert wäre. Ein solcher Körper, der nach Pinner als Benzenylphenylhydrazidin[2]) oder nach Bamberger als Benzenylphenylamidrazon[3]) zu bezeichnen gewesen sein würde, ist bisher weder aus Imidoäthern und Phenylhydrazin erhalten worden, noch ist es Bamberger trotz mannigfaltiger Versuche[4]) gelungen, denselben aus Benzonitril und Phenylhydrazin zu gewinnen.

Diesem Körper hätte dann als primär sich bildendes Produkt eine Natriumverbindung vorausgehen sollen, deren Entstehung, der der Dinitrilnatriumverbindungen entsprechend, in folgender Weise gedacht war:

$$\text{I.} \quad \begin{array}{l} C_6H_5 . CN \\ C_6H_5 . NH-NH_2 \end{array} + Na = C_6H_5 . C\left\langle\begin{array}{l} N . Na \\ N-NH_2 \\ \dot{C}_6H_5 \end{array}\right. + H,$$

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 91.

[2]) Pinner, Imidoäther S. 205.

[3]) Ber. 26, 2387. [4]) Das. S. 2388 Anm.

$$\text{bez.}\quad C_6H_5 . C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N . Na}{\diagdown \underset{\dot{H}}{N}-NH . C_6H_5} + H.$$

II. $$C_6H_5 . CN + H + Na = C_6H_6 + NaCN.$$

Jedoch schon die Beobachtungen, welche man bei der Reaction selbst machen konnte, noch viel mehr aber die Eigenschaften und Analyse des in Wirklichkeit entstandenen Körpers deuteten darauf hin, dass die Umsetzung eine andere sein müsse, als die zunächst erwartete.

Machte sich, wie schon gesagt, einerseits eine kräftige Abspaltung von Ammoniak während derselben bemerkbar, so fiel es andererseits auf, dass nur verhältnissmässig wenig Natrium zur Durchführung der Reaction nöthig war, und dass von der Bildung einer primär entstehenden Natriumverbindung nichts bemerkt werden konnte.

Bildung von Cyannatrium trat bei einem Ansatze mit obigen Mengenverhältnissen nur in geringem Maasse, bei anderen mit weniger als 2 Mol. Benzonitril nur spurenweise oder gar nicht auf.

So verbrauchte der Ansatz von 10,8 Grm. Phenylhydrazin und 20,6 Grm. Benzonitril im Ganzen nur etwa 0,48 Grm. Natrium, während das gebildete Cyannatrium bei der Fällung mit Silbernitrat nur 0,829 Grm. Cyansilber lieferte, einer Menge von 0,303 Grm. Cyannatrium entsprechend. Ein anderer Ansatz von 1 Mol. Phenylhydrazin (5,4 Grm.) und 1 Mol. Benzonitril (5,1 Grm.) bedurfte zur Umsetzung ca. 0,2 Grm. Natrium, während Cyannatrium nicht nachgewiesen werden konnte.

Nimmt man dagegen einen Ueberschuss von Benzonitril, so wird allerdings bei längerem Kochen der Natriumverbrauch und die Bildung von Cyannatrium reichlicher, es hängt diese Erscheinung jedoch dann mit dem Auftreten eines zweiten Produktes zusammen, das ausschliesslich entsteht, wenn Natrium auf Benzonitril allein in Benzollösung wirkt, und das neuerdings ebenfalls von Lottermoser beobachtet[1]) und als Dihydrotetraphenyltriazin vom Schmelzp. 190° gedeutet wurde.

Die bei der Analyse des obigen Reactionsproduktes ge-

[1]) Dies. Journ. [2] 53, 132 flg.

fundenen Zahlenwerthe[1]) liessen sich nun zunächst in befriedigende Uebereinstimmung bringen mit den für einen Körper der empirischen Formel: $C_{13}H_{10}N_2$ berechneten. dessen Bildung aus einem Hydrazidin obiger Zusammensetzung durch Abspaltung von Ammoniak wohl möglich ist, und dessen Constitution folgendermassen hergeleitet werden kann:

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown N(C_6H_5)-NH_2 \end{matrix} - NH_3 = C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N \\ \diagdown N.C_6H_5 \end{matrix},$$

falls er nicht die doppelte Molekularformel besitzt, die dann, etwa wie folgt, zu einem allgemein als Tetraphenyltetrazin zu benennenden Körper hätte führen können.

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup NH \\ \diagdown N(C_6H_5)-NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H_2N-N(C_6H_5)\diagdown \\ HN \diagup\!\!\!\!\diagup \end{matrix}C.C_6H_5 - 2NH_3 =$$

$$C_6H_5.C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\!\diagup N-N(C_6H_5)\diagdown \\ \diagdown N(C_6H_5)-N \diagup\!\!\!\!\diagup \end{matrix}C.C_6H_5.$$

Jedoch die auf diese Vermuthung hin ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen und vor allem die Analysen mehrerer Abkömmlinge der erhaltenen Verbindung konnten dieselbe in keiner Weise bestätigen, sondern führten vielmehr zur Erkenntniss, dass das Molekül des neuen Körpers sich nicht aus gleichen Molekülen Benzonitril und Phenylhydrazin unter Austritt von Ammoniak bildet, sondern dass vielmehr

2 Mol. Nitril + 1 Mol. Phenylhydrazin — 1 Mol. Ammoniak

zusammentreten, unter Bildung eines Körpers der empirischen Zusammensetzung: $C_{20}H_{15}N_3$.

Wiewohl es nun bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Produkt in fassbare Spaltungsprodukte zu zerlegen, so darf man doch wohl auf Grund seines unten näher zu beschreibenden, ausserordentlich beständigen, molekularen Aufbaues auf

---

[1]) Siehe S. 153.

eine Ringschliessung in seinem Kerne mit Sicherheit schliessen, und in Anbetracht der durch die Analysen gefundenen Zusammensetzung demselben die cyclische Bindung der Triazole zu Grunde legen, und somit also dasselbe als triphenylirtes Triazol auffassen.

Es giebt nun im Ganzen vier Möglichkeiten, nach denen eine solche Ringschliessung erfolgen kann.

Erstens hätte sich bilden können ein Körper folgender Constitution:

```
              N
           //   \
$C_6H_5$ . C       N . $C_6H_5$ ;
           |       |
           C ===== N
           |
          $C_6H_5$
```

es ist jedoch dieser Fall insofern als ausgeschlossen zu betrachten, als ein dieser Constitution entsprechendes Triphenylosotriazol vom Schmelzp. 122° bereits früher von K. Auwers und V. Meyer dargestellt und charakterisirt worden ist[1]), dessen Eigenschaften sich mit denen vorliegenden Produktes nicht decken.

Eine zweite Möglichkeit, die die Kohlenstoffatome im Kern doppelt gebunden erscheinen lässt:

```
             $C_6H_5$
              |
              N
            /   \
$C_6H_5$ . C      N
           ||     ||   ,
           C ---- N
           |
          $C_6H_5$
```

dürfte ohne Zwang nicht gut hergeleitet werden können und mit der Beständigkeit des Körpers gegenüber reducirenden Agentien und Halogenen, wie Brom, wenig in Einklang zu bringen sein; dagegen entbehren die beiden folgenden Constitutionsformen, welche noch möglich sind:

```
              I.                                 II.
              N                                   N
           //   \                              //   \
$C_6H_5$ . C      N       und      $C_6H_5$ . C       C . $C_6H_5$
           |      ||                          |       ||
           N ---- C                           N ----- N
           |      |                           |
      $C_6H_5$  $C_6H_5$                       $C_6H_5$
```

nicht einer gewissen Wahrscheinlichkeit.

---

[1]) Ber. 21, 2806.

In ganz besonderem Maasse ist dies aber der Fall bei Formel II, welche sich ohne Weiteres ergiebt, wenn man den Bildungsvorgang, der dann auch nur eine Erweiterung der ursprünglichen Ansicht bildet, etwa folgendermassen auffasst, wiewohl auch dadurch Klarheit über die Ursache des merkwürdig geringen Natriumverbrauchs nicht geschaffen wird, will man nicht die Wirkung des Natriums als Contactwirkung auffassen.

Nimmt man an, dass sich zunächst als intermediäres Produkt ein Benzenylphenylhydrazidin bildet, und dass dieses dann vermittelst eines weiteren beweglichen Wasserstoffatoms sich mit einem zweiten Molekül Benzonitril verbindet, so nämlich, dass eine der Dinitrilreaction entsprechende Umsetzung zuerst zwischen Phenylhydrazin und Benzonitril und dann abermals zwischen dem so entstandenen Hydrazidin und einem zweiten Molekül Benzonitril stattfindet, so gelangt man zu einem Dibenzenylphenylhydrazidin, für das man, von beiden möglichen Benzenylphenylhydrazidinen ausgehend, zu folgender Constitution geführt wird:

```
                 NH   HN
               //       \\
  C6H5 . C                 C . C6H5.
           \               /
             N — ——— NH
             .
            C6H5
```

Dieses Dibenzenylphenylhydrazidin wäre nun ein dem von Pinner bei der Einwirkung von Hydrazin auf Imidoäther erhaltenen Dibenzenylhydrazidin[1]) der Constitution:

```
                 NH   HN
               //       \\
  C6H5 . C                 C . C6H5
           \               /
             N ——————— N
             .         .
             H         H
```

homologer Körper. Genau so, wie nun dieses durch Abspaltung von Ammoniak in ein Diphenyltriazol[2]) übergeht, bildet das Dibenzenylphenylhydrazidin unter derselben Bedingung ein Triphenyltriazol, ein Vorgang, der um so einleuchtender ist, wenn man annimmt, dass es, wie auch das Dibenzenylhydrazidin meistens thut, in seiner tautomeren Form als Amidoverbindung wirkt, und der in folgender Gleichung zum Ausdruck gelangt:

---

[1]) Ber. **26**, 2128; **27**, 984. [2]) Das. **27**, 984.



```
             NH ....... H₂N                              N(4)
           //              \                        (5)//    \(3)
C₆H₅ . C                    C . C₆H₅—NH₃ = C₆H₅ . C          C . C₆H₅.
       |                    ||                     |          ||
       N -  —   -   -  -    N               (1)N - - - - - - N(2)
       .                                       .
      C₆H₅                                    C₆H₅
```

Das so entstandene Triazol würde dann als

1-Phenyl-c-diphenyltriazol

zu bezeichnen sein.

Wiewohl es nun durch das Misslingen von Versuchen, die angenommenen Zwischenprodukte zu isoliren, und den Körper und seine Homologen auf anderem Wege synthetisch darzustellen, experimentell noch nicht hat nachgewiesen werden können, inwieweit obige Erörterung den Thatsachen entspricht, so wird doch auf Grund der hohen Wahrscheinlichkeit, welche dieselbe für sich hat, den folgenden Darlegungen diese Formulirung zu Grunde gelegt werden.

Was nun das Produkt selbst anbelangt, so konnte seine anfangs beschriebene Darstellungsmethode in mehrfacher Weise abgeändert werden.

Es wurde z. B. ein Ansatz gemacht, bei dem das metallische Natrium durch wenig Natriumäthylat in fester Form ersetzt wurde, und zwar so, dass dasselbe nicht auf eine Lösung von Benzonitril und Phenylhydrazin in Benzol wirkte, sondern vielmehr dem unverdünnten Gemisch beider zugesetzt wurde. Beim Erhitzen auf dem Sandbade am Rückflusskühler trat auch hierbei andauernde Entwicklung von Ammoniak auf, und nach Beendigung derselben erstarrte der Inhalt des Kolbens beim Abkühlen zu einer festen Masse, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das erwartete Triphenyltriazol vorstellte.

In eleganter Weise wurde ferner dieselbe Verbindung dadurch gewonnen, dass man zu einem siedend heissen Gemisch von 5 Grm. Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Benzonitril ohne Verdünnungsmittel ein Körnchen frisch bereitetes Phenylhydrazinnatrium von der Grösse etwa einer kleinen Erbse fügte. Es trat sofort eine ausserordentlich heftige Reaction ein, Ammoniak entwich unter Rothfärbung des Gemisches, und nachdem die Masse noch einige Minuten

lang auf Siedetemperatur erhalten worden war, erstarrte sie unter Wasser zu einem nur schwach gelblich gefärbten Kuchen, der in guter Ausbeute nach einmaligem Umkrystallisiren ein analysenreines Produkt lieferte.

Wurde dagegen das gesammte Phenylhydrazin in seiner Natriumverbindung angewandt, so entstand zwar auch der gewünschte Körper, jedoch nur in geringer Ausbeute und Reinheit.

Bei einem Einschlusse von Phenylhydrazinchlorhydrat und Benzonitril im Druckrohr wurde nach 12stündigem Erhitzen auf 220° in diesem eine rothbraune, dünnflüssige Masse vorgefunden, aus der sich beim Verdünnen mit absolutem Alkohol reichliche Mengen von Chlorammonium abschieden, und in der mittelst der Chlorkalkprobe Anilin nachgewiesen werden, aus der man jedoch ein festes, sonstiges Umsetzungsprodukt nicht isoliren konnte. Die Masse roch nach Benzonitril und Phenylhydrazin noch ziemlich stark. Dagegen bildet sich das gewünschte Triphenyltriazol, wenn man metallisches Natrium auf ein Gemisch von Phenylhydrazinchlorhydrat und Benzonitril in Benzol einwirken lässt. Nebenher entsteht auch hier eine ziemliche Menge des bereits erwähnten Dihydrotetraphenyltriazins vom Schmelzp. 190°.

Das bei allen diesen Versuchen entstandene

1-Phenyl-c-diphenyltriazol,

$$C_{20}H_{15}N_3 = C_6H_5 . \overset{\displaystyle N}{\overset{\nearrow\quad\searrow}{C\qquad\quad C}} . C_6H_5 ,$$
$$\begin{array}{ccc} | & & \| \\ N & \text{———} & N \\ \cdot & & \\ C_6H_5 & & \end{array}$$

zeigt den Schmelzp. 104° und ist ausser in Wasser in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Petroläther, Ligroïn und Pyridin zumal in der Wärme leicht löslich.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

1. 0,2853 Grm. Subst. gaben 0,8399 Grm. CO_2 u. 0,1365 Grm. H_2O.
2. 0,1846 Grm. Subst. gaben 0,5451 Grm. CO_2 u. 0,0847 Grm. H_2O.
3. 0,3818 Grm. Subst. gaben 48 Ccm. N bei 17° u. 748 Mm. Druck.
4. 0,1922 Grm. Subst. gaben 23,9 Ccm. N bei 18° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	80,81	80,32	80,53 %	—	—
H	5,05	5,32	5,09 „	—	—
N	14,14	—	—	14,30	14,20 %.

Eine auf der Raoult'schen Methode der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung beruhende Molekulargewichtsbestimmung wurde unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann[1]) ausgeführt.

Angewandt: 18,9375 Grm. Benzol.

	Gelöste Substanz:	Erstarrungsp. des Benzols:	Erstarrungsp. der Lösung:	Depression:
1.	0,2257 Grm.	4,69	4,48	0,21
2.	0,4136 „	4,69	4,30	0,39
3.	0,6620 „	4,69	4,09	0,60.

Molekulargewicht.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M	297	276	273	268.

Ueberraschend ist die ausserordentliche Beständigkeit, welche die Verbindung den verschiedensten Reagentien gegenüber auszeichnet.

Bei gewöhnlichem Barometerdruck destillirt sie, ohne Zersetzung zu erleiden, über 360°.

Versuche, den Körper zu oxydiren, blieben ohne Erfolg, sowohl bei Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure als auch von Chromsäure in eisessigsaurer Lösung; ebenso wenig vermochte Kaliumpermanganat in neutraler, saurer oder alkalischer Lösung eine oxydirende Wirkung hervorzurufen.

Dieselbe Beständigkeit, welche oxydirenden Mitteln gegenüber zu Tage trat, konnte jedoch auch bei Anwendung reducirender Agentien beobachtet werden.

Zum Zwecke der Reduction wurde eine gewisse Menge des Körpers in wenig Aethyl-, bezw. Amylalkohol gelöst und bei Siedetemperatur dem Einflusse metallischen Natriums unterworfen. Nach Beendigung der Reaction erwies sich jedoch das Produkt als vollkommen unverändert, ein Resultat,

[1]) Z. phys. Ch. 2, 638.

welches ebenfalls bei einem Versuch, dasselbe mit Zinkstaub in alkoholisch salzsaurer Lösung zu reduciren, erhalten wurde.

Wurde der Körper mit einem grossen Ueberschusse höchst concentrirter Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1,96 und Phosphor im Einschlussrohre während 6 Stunden auf 150° erhitzt, so bemerkte man beim Oeffnen des Rohres, dem eine beträchtliche Menge Jodwasserstoff entwich, neben dem vollkommen in Jodphosphonium umgewandelten Phosphor am Boden der Röhre eine Menge kleiner Krystallblättchen, über denen eine dicke, syrupartige Masse schwamm. Dieselbe wurde von den Krystallen getrennt, und erstarrte rasch beim Einbringen in kaltes Wasser. Sie erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol als vollkommen unverändertes Ausgangsmaterial.

Was die Krystalle anbelangt, so schieden sie beim Versetzen mit einigen Tropfen Wasser energisch Jodwasserstoff ab, und gingen in weisse Flocken über, die ebenfalls als ursprüngliches Produkt charakterisirt werden konnten, dessen unbeständiges Jodhydrat demnach in jenen Blättchen wohl vorgelegen hatte.

Von Sänren wird das Triphenyltriazol in seinem molekularen Aufbau ferner ebenso wenig angegriffen, wie es von Alkalien verändert wird.

Sowohl mit Salzsäure, als auch mit alkoholischer Kalilauge, im Druckrohr während 6 Stunden auf 200° erhitzt, zeigte es beim Oeffnen der Röhre keine Veränderung; auch über eine ca. 25 Cm. lange Schicht von glühendem Zinkstaub konnte es geleitet werden, ohne Zersetzung zu erleiden.

1-Phenyl-c-diphenyltriazolchlorhydrat,

$$
C_{20}H_{15}N_3,\ HCl = \begin{array}{lcl}
 & N & \\
C_6H_5.C \diagup\!\!\diagup & & \diagdown C.C_6H_5. \\
\quad\ \ | & & \quad \| \\
\quad\ N & \text{———} & \quad N \\
\quad\ \cdot & & \ \ |\diagdown \\
\quad C_6H_5 & & \ Cl \quad H
\end{array}
$$

Wenn man das Triphenyltriazol in Aether oder Benzol löst und in der Kälte in diese Lösungen einen Strom getrockneter Salzsäure leitet, so scheidet sich sofort ein in beiden Lösungsmitteln unlöslicher, weisser Körper als feines Pulver ab.

Dasselbe wurde rasch abgesaugt, mit wasserfreiem Aether gewaschen und im wenig evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Es ist unlöslich in kaltem Wasser und geht beim Erwärmen desselben in das ursprüngliche Triphenyltriazol vom Schmelzp. 104° über, unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

Das getrocknete Produkt selbst schmilzt, indem es einige Grade vorher erweicht, unter Bläschenentwicklung bei 169°.

Löst man dasselbe in Alkohol, so giebt es ebenfalls den Chlorwasserstoff wieder ab, und man erhält die ursprüngliche Base beim Auskrystallisiren zurück.

Eine Chlorbestimmung wurde in der Weise durchgeführt, dass man das entstandene Chlorhydrat mit wässrigem Ammoniak so lange kochte, bis keine Bläschenentwicklung mehr zu beobachten war und der Körper vollkommen zu einem klaren Oele geschmolzen, d. h. in das in heissem Wasser schmelzende, freie Triphenyltriazol übergegangene war; die Lösung wurde von diesem, welches beim Abkühlen schnell erstarrt, abfiltrirt, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt.

Es ergaben auf diese Weise:

0,1487 Grm. Substanz 0,0628 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	10,64	10,37 %.

Bei Formulirung des Chlorhydrats wird man nicht fehl gehen, wenn man das Stickstoffatom in Stellung 2 als dasjenige bezeichnet, an welches sich die Salzsäure anlagert, da es hierzu infolge seiner benachbarten Stellung zum Stickstoff in 1 am meisten befähigt ist.

Nitroderivate des Triphenyltriazols.

Nitrirt man das Triphenyltriazol mit concentrirter Salpetersäure in Eisessig, so erhält man bei einer Temperatur von ca. 125° einen in feinen, glänzenden, gelben Nadeln krystallisirenden Körper, der bei 175° schmilzt und sich gut aus Alkohol umkrystallisiren lässt, in wenig guter Ausbeute.

Wendet man dagegen concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure als Nitrirungsgemisch an, so resultirt ein bedeutend höher schmelzendes Produkt, das wenig in heissem

Alkohol, besser in heissem Eisessig, leicht aber in Pyridin löslich ist und aus jenem in kleinen Blättchen krystallisirt erhalten wird.

Einer näheren Untersuchung wurden beide Körper, die sich mit Phenylhydrazin unter Entwicklung von Stickstoff leicht reduciren lassen, nicht unterworfen.

Einwirkung von Aethyljodid auf Triphenyltriazol.

1-Phenyl-c-diphenyltriazoliumäthyljodid,

$$C_{20}H_{15}N_3,\ C_2H_5J = C_6H_5C \overset{N}{\frown} C.C_6H_5;\quad N(C_6H_5)\text{—}N(C_2H_5)(J)$$

Einige Gramm des Triphenyltriazols wurden im Einschlussrohr während 4 Stunden mit Jodäthyl und absolutem Aethylalkohol auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres hatte sich neben Aethyläther eine braune, syrupöse Masse gebildet, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt werden konnte, schwer in heissem Benzol und nicht in Aether löslich war. Dieselbe wurde durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt, und so in feinen, weissen Kryställchen erhalten. In heissem Wasser sind diese löslich, es scheidet sich jedoch beim Abkühlen das Produkt in schleimigem Zustande wieder aus. Die Krystalle schmelzen bei 145°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0,1692 Grm. Subst. gaben 12,9 Ccm. N bei 12° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3,\ C_2H_5J$:	Gefunden:
N	9,29	8,96 %.

Eine directe Jodbestimmung wurde wie folgt ausgeführt. Der Körper wurde in sehr verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung heiss mit Silbernitrat gefällt und mit Salpetersäure angesäuert. Es ergaben dann:

0,1594 Grm. Substanz 0,0815 Grm. Jodsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3,\ C_2H_5J$:	Gefunden:
J	28,03	27,6 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-c-diphenyltriazolium-äthylchlorids.

Löst man die eben beschriebene Verbindung in verdünnter Schwefelsäure, und setzt man zu dieser Lösung Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, so fällt in schwach gelblichen Flocken ein basischer Körper aus, welcher die Oxyäthyltriazoliumbase repräsentirt. Derselbe wurde abgesaugt, sorgfältig gewaschen, und in heisser, verdünnter Salzsäure gelöst. Auf Zusatz von Platinchloridlösung schied sich sofort ein fleischfarbenes Platindoppelsalz aus, welches unlöslich in verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol, bei einer Platinbestimmung folgendes Ergebniss bot:

	Berechnet für $[C_{20}H_{15}N_3, C_2H_5Cl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	18,34	18,35 %.

Einwirkung von Methyljodid auf Triphenyltriazol.

1-Phenyl-c-diphenylmethyltriazoliumhydroxyd,

$$C_{20}H_{15}N_3,\ CH_3OH = \begin{array}{ccc} & N & \\ C_6H_5 . C & & C . C_6H_5 \\ | & & \| \\ N & — & N \\ C_6H_5 & & OH \quad CH_3 \end{array}.$$

Zur weiteren Charakterisirung des Triphenyltriazols wurde seine Oxymethylverbindung dargestellt. Dazu wurde das Triazol mit einem Ueberschusse von Jodmethyl und Methylalkohol etwa 4 Stunden lang auf 150° unter Druck erhitzt. Beim Oeffnen des Einschlussrohres fand sich in der Flüssigkeit, welcher reichlich Methyläther entwich, eine braune, dickflüssige Masse abgeschieden, die unter Wasser bald erstarrte. Das feste Produkt wurde auf dem Thonteller getrocknet, und in viel heissem Benzol gelöst, aus dem es beim Erkalten in körnigen Krystallen sich ausschied, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren rein erhalten wurden; sie stellten die Jodmethylverbindung des Triphenyltriazols dar. Löste man den so erhaltenen Körper in verdünnter Schwefelsäure, und fügte man zu dieser Lösung bis zur alkalischen Reaction Natronlauge, so fiel auch hier in gelblichen Flocken eine Base aus, welche

abgesaugt, getrocknet und aus heissem Benzol, in dem sie schwer löslich ist, umkrystallisirt wurde.

Auf diese Weise erhielt man sie in weissen, körnigen Krystallen vom Schmelzp. 181°. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether und enthalten 1 Mol. Krystallbenzol.

Bei der Analyse des bei 100° getrockneten Körpers ergaben sich folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3CH_3OH$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,59	76,41 %	—
H	5,77	5,59 „	—
N	12,76	—	13,05 %.

Bei der Ermittlung des Stickstoffgehaltes der mit Krystallbenzol krystallisirten Base ergaben dagegen

0,2873 Grm. Substanz 26,7 Ccm. N bei 17° und 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3$, $CH_3OH + C_6H_6$:	Gefunden:
N	10,32	10,49 %.

Nach dem Trocknen bei 100° hatten verloren an Gewicht

0,3034 Grm. krystallbenzolhaltiger Substanz: 0,0600 Grm.

Berechnet auf 1 Mol. Krystallbenzol:	Gefunden:
19,16	19,78 %.

Platindoppelsalz des 1-Phenyl-c-diphenylmethyltriazoliumchlorids.

Versetzt man die salzsaure, wässrige Lösung des oben beschriebenen Körpers mit einer solchen von Platinchlorid, so fällt als reichlicher Niederschlag ein in Wasser, verdünnter Salzsäure und Alkohol unlösliches, orangefarbenes Platindoppelsalz aus. Dasselbe wurde einer Analyse unterworfen, bei der die Resultate folgende waren.

1. 0,1631 Grm. Substanz gaben 0,2930 Grm. CO_2 u. 0,0550 Grm. H_2O.
2. 0,2366 Grm. Substanz gaben 16,7 Ccm. N bei 11° u. 760 Mm. Druck.
3. 0,1542 Grm. Substanz gaben 0,0292 Grm. Pt.

	Berechnet für $[C_{20}H_{15}N_3, CH_3Cl]_2PtCl_4$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	48,86	48,99 %	—	—
H	3,50	3,75 „	—	—
N	8,14	—	8,35 %	—
Pt	18,85	—	—	18,93 %.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ortho-Tolunitril.

1-Phenyl-c-diorthotolyltriazol,

$$C_{22}H_{19}N_3 = \overset{(2)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C} \underset{\underset{C_6H_5}{N}}{} \diagup\!\!\diagup N \diagdown \overset{(1)}{C} . C_6H_4 . \overset{(2)}{C}H_3 .$$

(Ring: C—N(C₆H₅)—N=C, the two C atoms joined through N.)

Bei der Darstellung dieses Ditolyltriazols wurde in ganz entsprechender Weise verfahren, wie bei der Darstellung des Triphenyltriazols, indem nämlich ein Gemisch von Phenylhydrazin und Ortho-tolunitril mit Benzol verdünnt und dann dem Einflusse metallischen Natriums bei Siedetemperatur ausgesetzt wurde.

Im Verlaufe der Reaction konnten genau dieselben Beobachtungen gemacht werden, wie Ammoniakabspaltung, geringer Verbrauch von Natrium und keine oder nur sehr geringe Bildung von Cyannatrium, sobald kein Ueberschuss von Tolunitril vorhanden war.

Das in ebenfalls guter Ausbeute erhaltene Reactionsprodukt krystallisirt in feinen, asbestartig verfilzten Nadeln vom Schmelzp. 86°, welche sehr leicht löslich in den gebräuchlichsten Solventien ausser in Wasser sind, und am besten reinweiss aus wässrigem Alkohol erhalten werden können.

Erhaltèn wurden folgende Analysenwerthe.

1. 0,2120 Grm. Substanz gaben 0,6304 Grm. CO_2 u. 0,1126 Grm. H_2O.
2. 0,1357 Grm. Substanz gaben 16,6 Ccm. N bei 24° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	81,23	81,09 %	—
H	5,85	5,90 „	—
N	12,92	—	13,27 %.

Die Absicht, ein Chlorhydrat des Di-ortho-tolylphenyltriazols darzustellen und dessen Chlorgehalt zu bestimmen, scheiterte an dem Umstande, dass beim Einleiten von getrockneter Salzsäure in eine ätherische, bez. benzolische Lösung kein fester Körper ausfiel, sondern eine schmierig sich an den Gefässwandungen ansetzende Masse erhalten wurde.

Beim Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol wurde aus derselben das ursprünglich gelöste Produkt wieder zurückerhalten.

Ein anderer Versuch, welcher den Zweck hatte, die Methylgruppen durch Oxydation in Carboxyl überzuführen, gelang ebenfalls nicht, weder bei Anwendung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Chromsäure und Eisessig, noch bei Benutzung von Kaliumpermanganat. In allen diesen Fällen wurde dass Di-ortho-tolylphenyltriazol nicht angegriffen, ein abermaliger Beweis für die Beständigkeit dieser Verbindungen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Para-Tolunitril.

1-Phenyl-c-diparatolyltriazol,

$$C_{22}H_{19}N_3 = \overset{(4)}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}\!\!\overset{N}{\diagup\diagdown}\!\!\overset{(1)}{C} . C_6H_4 . \overset{(4)}{CH_3}.$$
$$\quad | \qquad\quad \| $$
$$N — N$$
$$C_6H_5$$

Zur Darstellung dieser, den beiden bereits beschriebenen Triazolen homologen Verbindung wurde die bei jenen angewandte Darstellungsmethode auf ein Gemisch von Phenylhydrazin und Para-Tolunitril übertragen. Unter den früher beschriebenen entsprechenden Begleiterscheinungen wurde schliesslich in guter Ausbeute eine Verbindung obiger Zusammensetzung gewonnen, welche am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden kann, und in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 115° erhalten wird. Dieselben sind ausser in Wasser in den meisten Lösungsmitteln löslich, und führten zu den nachstehenden Analysenresultaten.

1. 0,2051 Grm. Substanz gaben 0,6120 Grm. CO_2 u. 0,1102 Grm. H_2O.
2. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,6925 Grm. CO_2 u. 0,1230 Grm. H_2O.
3. 0,1346 Grm. Substanz gaben 0,4079 Grm. CO_2 u. 0,0722 Grm. H_2O.
4. 0,2649 Grm. Substanz gaben 29,7 Ccm. N bei 11° u. 745 Mm. Druck.
5. 0,1506 Grm. Substanz gaben 16,8 Ccm. N bei 11° u. 752 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C	81,23	81,37	81,34	81,43 %	—	—
H	5,85	5,96	5,88	5,96 „	—	—
N	12,92	—	—	—	13,06	13,12 %.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die auf kryoskopischem Wege in Phenollösung vorgenommen wurde, lieferte bei

Anwendung des von Eykmann[1]) angegebenen Apparates folgende Werthe.

Angewandt: 14,1725 Grm. Phenol.

	Gelöste Substanz:	Proc.-Gehalt:	Gefrierpunkts-depression:
1.	0,4819 Grm.	3,05	0,72
2.	0,6454 „	4,55	1,07.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
M	325	322	323.

1-Phenyl-c-diparatolyltriazolchlorhydrat.

Löst man das diesem Chlorhydrat zu Grunde liegende Triazol in Aether, worin es sich schon in der Kälte leicht löst, so fällt beim Einleiten trockner Salzsäure jenes als weisses, feines Pulver aus. Dasselbe ist wenig beständig insofern, als es seinen Chlorwasserstoff in Wasser oder Alkohol bereits beim Erwärmen wieder abgiebt, im trocknen Zustande geschieht dies erst beim Schmelzen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 180°.

Bei einer Chlorbestimmung, die entsprechend derjenigen beim Chlorhydrat des Triphenyltriazols ausgeführt wurde, lieferten:

0,3314 Grm. Substanz 0,1284 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	9,27	9,58 %.

In Uebereinstimmung mit der bisher zu Grunde gelegten Formulirung soll diesem Produkte folgende Constitution

$$\overset{(4)}{CH_3} . C_6H_4 . \overset{(1)}{C} \!=\! N - \overset{(1)}{C} . C_6H_4 . \overset{(4)}{CH_3}$$
$$\text{Ring: } C(1)=N-C(1);\ C(1)-N(C_6H_5);\ C(1)=N(H)(Cl);\ N(C_6H_5)-N(H)(Cl)$$

zuerkannt werden.

---

[1]) Z. phys. Ch. 2, 964.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Naphtonitril.

1-Phenyl-c-di-α-naphtyltriazol,

$$C_{22}H_{15}N_3 = C_{10}H_7.\overset{(\alpha)}{C}\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup N \diagdown \\ | \qquad\qquad \| \\ N \text{———} N \\ \dot{C}_6H_5 \end{matrix}\overset{(\alpha)}{C}.C_{10}H_7.$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde auch hier wieder ganz entsprechend der Methode verfahren, welche allgemein zur Gewinnung der vorher näher beschriebenen Homologen geführt hatte. Die Reaction verlief unter denselben Erscheinungen wie oben.

Nach dem Abdestilliren des für Phenylhydrazin und α-Naphtonitril als Verdünnungsmittel dienenden Benzols blieb eine ölige Masse zurück, die aber nach Auskochen mit Wasser nicht zum völligen Erstarren zu bringen war, sondern vielmehr nur ein zähes, knetbares Produkt lieferte, das sich leicht in Essigäther, Benzol und Pyridin, weniger leicht in Alkohol und Aether löste. Trotz Anwendung der verschiedensten Concentrationsgrade solcher Lösungen, wollte es nicht gelingen, den Körper daraus zur Krystallisation zu bringen, vielmehr schied er sich beim Abkühlen entweder direct als Oel wieder aus, oder wurde beim allmählichen Verdunsten derselben in demselben Zustande erhalten. Setzte man dagegen einer alkoholischen Lösung des Produktes etwas wässrige Salzsäure zu und goss man diese dann in viel kaltes Wasser, so schieden sich fast rein weiss aussehende Flocken ab, die abgesaugt, auf dem Thonteller getrocknet und nochmals in salzsäurehaltigem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt wurden.

Nach dem Auswaschen und Trocknen des auf diese Weise vollkommen fest erhaltenen Produktes wurde versucht, dasselbe nunmehr aus irgend welchen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, der Erfolg war jedoch derselbe wie vorher. Schon beim Uebergiessen des Körpers mit Alkohol, Benzol u. dergl. beobachtete man, dass sich derselbe beim gelinden Erwärmen zu einer bräunlichen Masse zusammenballte, dieselbe löste sich mit derselben Farbe, um ebenfalls ölig sich wieder abzuscheiden.

Da unter diesen Umständen von einer Reinigung des Körpers durch Krystallisation abgesehen werden musste, so

wurde das durch Ausfällen mit Wasser aus einer salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung gewonnene feste Produkt, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser keinen Chlorgehalt anzeigte, und das nach dem Trocknen auf dem Thonteller stark electrische Eigenschaften zeigte, einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

0,2873 Grm. Substanz gaben 28,6 Ccm. N bei 17° u. 744 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3$:	Gefunden:
N	11,48	11,26 %.

Der Schmelzpunkt der Substanz konnte nicht ermittelt werden, da dieselbe augenscheinlich nicht rein war und einen constanten Werth nicht ergab. Die zur Stickstoffbestimmung verwendete Menge schmolz nach vorherigem Erweichen unter Braunfärbung bei etwa 75°—78°.

Von einer näheren Charakterisirung wurde wegen der schwierigen Reinigung vorläufig Abstand genommen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Naphtonitril.

1-Phenyl-c-di-β-naphtyltriazol,

$$C_{28}H_{19}N_3 = C_{10}H_7 . \overset{(\beta)}{C} \diagup N \diagdown \overset{(\beta)}{C} . C_{10}H_7$$
$$\quad | \qquad\qquad \|$$
$$N(C_6H_5) \text{———} N$$

Wendet man an Stelle des α-Naphtonitrils das demselben isomere β-Naphtonitril an, so erhält man als Reactionsprodukt eine Verbindung, die sich leicht rein gewinnen lässt, und aus deren Analyse hervorgeht, dass sich die Nitrile der Naphtalinreihe ebenso gegenüber Phenylhydrazin verhalten wie ihre Homologen in der Benzolreihe. Auch bei der Darstellung dieses Körpers wurde, wie bisher überall, neben Entwicklung von Ammoniak ein geringer Verbrauch von Natrium festgestellt. Man erhält nach Abdampfen des Benzols ein Produkt, das sehr rasch erstarrt, zumal beim Uebergiessen mit etwas absolutem Alkohol, und welches aus diesem, in dem es auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, nach zweimaligem Umkrystallisiren vollkommen analysenrein erhalten werden kann.

Der Körper krystallisirt in kleinen, sich zu Flocken vereinigenden, weissen Nadeln, und ist leicht löslich in heissem

Pyridin, Amylalkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol, Aceton und Essigäther, schwerer in Aethyl- und Methylalkohol, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160°.

Bei der Analyse wurden folgende Werthe gefunden.

1. 0,1817 Grm. Substanz gaben 0,5615 Grm. CO_2 u. 0,0800 Grm. H_2O.
2. 0,1950 Grm. Substanz gaben 17,9 Ccm. N bei 10° u. 758 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{28}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	84,63	84,28 %	—
H	4,79	4,89 „	—
N	10,57	—	10,92 %.

Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Hydrazinsulfat.

Ausgehend von dem Gedanken an die Möglichkeit, dass es gelingen könne, durch Einwirkung von Natrium auf Benzonitril und Hydrazinsulfat ein

c-Diphenyltriazol,

$$C_{14}H_{11}N_3 = C_6H_5.C \begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ | \qquad\quad \| \\ N(H)-N \end{matrix} C.C_6H_5$$

zu erhalten, ebenso wie man das homologe, phenylirte Triazol erhält bei der zwischen Natrium, Benzonitril und Phenylhydrazinchlorhydrat stattfindenden Reaction, wurde ein dem entsprechender Ansatz gemacht.

Es machte sich auch in diesem Falle eine Einwirkung des Natriums bemerkbar, jedoch blieb hier die Entwicklung des Ammoniaks aus, und nach Beendigung des Processes war bedeutend mehr Natrium als sonst verbraucht und eine reichliche Menge Cyannatrium gebildet worden. Nach mehrstündigem Erhitzen wurde das Benzol von dem noch zum grössten Theil vorhandenen Hydrazinsulfat abgegossen und verdampft. Aus dem Rückstande, welcher bald erstarrte, wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in guten Krystallen eine Verbindung gewonnen, die sich jedoch durch Schmelzpunkt und durch ihre charakteristischen Eigenschaften als das oben schon mehrfach erwähnte Dihydrotetraphenyltriazin erwies. Ein zweites festes Produkt konnte nicht beobachtet werden, ein Beweis

dafür, dass das Benzonitril allein vom Natrium beeinflusst worden war, ohne Theilnahme des Hydrazinsulfats an der Reaction. Es ergab sich jedoch nun weiterhin, dass die bei obigem Versuche vermisste Ammoniakabspaltung sofort eintritt, wenn man das bis dahin vollkommen wasserfreie Benzol mit einigen Cubikcentimetern Wasser versetzt.

In der Hoffnung, dass es möglicher Weise gelingen könne, dann oben genanntes c-Diphenyltriazol, das mit dem von Pinner dargestellten o-Diphenyltriazol vom Schmelzp. 122° hätte identisch sein können, zu erhalten, wenn durch die Gegenwart von Wasser und der sich aus diesem mit dem Natrium bildenden Natronlauge das Hydrazinsulfat in Hydrazinhydrat und Natriumsulfat hätte zerfällen können, wurde der obige Versuch nochmals wiederholt, nur mit der Abänderung, dass auf 100 Ccm. Benzol 1 Ccm. Wasser von Anfang an zugesetzt wurde.

Der Process verlief nunmehr beim Erhitzen unter regelmässiger Abspaltung von Ammoniak. Nach einigen Stunden wurde der flüssige Kolbeninhalt von einem am Boden befindlichen salzartigen Bodensatz abgegossen und verdampft. Während dieser zum grössten Theil aus gebildetem Natriumsulfat bestand neben sehr wenig Cyannatrium und etwas unverändertem Hydrazinsulfat, erhielt man beim Abdampfen des Benzols einen dunkelroth gefärbten Syrup, der noch stark nach Benzonitril roch und beim Erkalten zu einer dicken, fadenziehenden Masse wurde. Trotz vielfacher Versuche, daraus ein festes Umsetzungsprodukt zu gewinnen, ist jedoch bis jetzt ein dem entsprechendes Resultat noch nicht erzielt worden, da sich bisher stets ölig ausfallende Substanzen ergaben ohne charakterisirende Merkmale.

Einwirkung von β-Naphtylhydrazin auf Benzonitril.

1-β-Naphtyl-c-diphenyltriazol,

$$
\begin{array}{ccccc}
 & & N & & \\
C_{24}H_{17}N_3 = C_6H_5 . C & \diagup\!\!\diagup & & \diagdown & C . C_6H_5 . \\
| & & & & \| \\
(\beta)N & - & - & - & N \\
C_{10}H_7 & & & &
\end{array}
$$

Um zu sehen, ob auch die primären Hydrazine der Naphtalinreihe mit Nitrilen unter dem Einflusse von Natrium Triazole

bilden, wurden 2 Mol. Benzonitril und 1 Mol. β-Naphtylhydrazin in Benzol gelöst und der Einwirkung metallischen Natriums unterworfen. Es zeigte sich zunächst auch in diesem Falle reichliche Entwicklung von Ammoniak und geringer Verbrauch von Natrium. Nach Beendigung der Reaction und dem Verdampfen des Benzols blieb ein fest werdender Rückstand im Kolben, der mit Wasser gewaschen, abgepresst und aus Alkohol, aus dem er sich leicht umkrystallisiren lässt, nach kurzem Kochen mit Thierkohle in feinen, weissen Nadeln analysenrein erhalten wurde.

In seinen Eigenschaften schliesst er sich den oben beschriebenen Homologen an; er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Eisessig, schwer in kaltem und leicht in heissem Alkohol, wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser, ferner zeigt er nur schwach basische Eigenschaften und schmilzt unzersetzt bei 144°.

Eine Stickstoffbestimmung, welche folgende Werthe gab:

0,2110 Grm. Substanz gaben 22,8 Ccm. Stickstoff bei 17° und 751 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{24}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	12,10	12,33 %.

bestätigt, dass die Reaction in der erwarteten Weise sich vollzogen hatte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Aceto-, bezw. Propionitril.

Wendet man unter sonst gleichen Bedingungen an Stelle der bisher benutzten Nitrile der aromatischen Reihe solche der Fettreihe wie Acetonitril oder Propionitril an, so ist von einer Triazolbildung im obigen Sinne nichts zu bemerken. Es entsteht in diesem Falle eine sich im Benzol deutlich abscheidende Natriumverbindung, die aber zur Analyse nicht isolirt werden kann, weil sie sich beim Absaugen sofort zersetzt und in eine dunkelrothe, ölige Masse verwandelt, welche bisher noch nicht zur Krystallisation zu bringen war. Während der Reaction findet jedoch dauernde Abspaltung von Ammoniak statt. Es muss dies um so mehr Wunder nehmen,

als man als festes Produkt wenigstens hätte ein der Natriumverbindung entsprechendes Diaceto-, bezw. Dipropionitril erwarten können, unter der Annahme, dass die Dinitrilbildung leichter eintritt, als eine Triazolbildung unter Theilnahme des Phenylhydrazins.

Anmerkung. Es sei an dieser Stelle zugleich mit erwähnt, dass ein ganz entsprechendes Resultat auch bei der Einwirkung von Natrium auf Benzylcyanid beobachtet, und dass die Triazolbildung auch nicht bei Ersatz des metallischen Natriums durch Natriumäthylat herbeigeführt wurde.

II. Einwirkung secundärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium.

Nachdem durch den ersten Theil vorliegender Arbeit die bei der Einwirkung primärer Hydrazine auf Nitrile unter dem Einflusse von Natrium eintretende Reaction näher gekennzeichnet werden konnte, war es wichtig, zu untersuchen, wie sich dieselbe abspielen würde, wenn secundäre Hydrazine mit Nitrilen dem Einflusse von Natrium in Benzol unterworfen werden.

Es lag von vornherein auf der Hand, dass dann eine directe Abspaltung von Ammoniak wie oben nicht stattfinden kann, da das eine zu dieser nöthige Wasserstoffatom durch ein Alkyl ersetzt ist, und demzufolge konnte man in diesem Falle um so mehr erwarten, dass der Process nur bis zur Bildung eines Hydrazidins führen würde, welches bei Anwendung von unsymmetrischen Hydrazinen die allgemeine Constitution:

```
        NH   R
R.C<⁄      ⁄
    \N—N
     H   \R
```

haben musste.

Dass diese Ansicht in der That ihre Bestätigung findet und zwar so, dass das betreffende Hydrazidin ohne Zwischenbildung einer Natriumverbindung direct entsteht, mögen die im Folgenden beschriebenen Versuche zeigen.

a) Nitrile und unsymmetrische Hydrazine.

Einwirkung von β-Methylphenylhydrazin auf Benzonitril.

Methylphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5 . C \begin{cases} NH \\ N - N \begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases} \\ \dot{H} \end{cases} .$$

Gleiche Moleküle Benzonitril (10,3 Grm.) und β-Methylphenylhydrazin wurden mit ungefähr dem doppelten Volumen Benzol verdünnt und diesem Gemisch, das man zum Sieden erhitzte, wurden nach und nach kleine Scheibchen metallischen Natriums zugegeben, bis die Reaction, welche am Rückflusskühler durchgeführt wurde, dadurch beendigt schien, dass die zugefügten Natriumstückchen nicht mehr verbraucht wurden. Eine Entwicklung von Ammoniak trat hierbei nicht auf, doch wurde ebenfalls nur eine geringe Menge Natrium als zur Durchführung der Reaction nöthig befunden. Im Ganzen wurden bei obigen Mengenverhältnissen etwa nur 0,4 Grm. Natrium aufgebraucht. Nach Abdampfen des Benzols blieb im Kolben ein noch schwach nach Benzonitril riechendes, dunkel gefärbtes Oel zurück, das sich in Wasser nicht löste, und auch nach längerem Stehen noch keine Neigung zum Festwerden zeigte. Dasselbe wurde mit warmem Wasser längere Zeit geschüttelt und demselben mit Aether, in dem es sich leicht löste, nach dem Abkühlen wieder entzogen.

Im wässrigen Auszug war Cyannatrium nicht nachweisbar.

Nach Abdunsten des Aethers wurde nun das Oel in wenig verdünntem Alkohol gelöst und stehen gelassen. Am nächsten Tage hatten sich in demselben feine, lange, schwach gelblich gefärbte Krystallnadeln abgeschieden, deren Zahl sich jedoch nur langsam vermehrte, und die ausserordentlich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn, und Petroläther nicht aber in Wasser löslich waren.

Obwohl es unter besonderen Bedingungen gelang, einen den Krystallen entsprechenden Körper aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtiges Verdünnen dieser mit Wasser nach längerem Stehen nach und nach in reichlicherer Menge kry-

stallisirt zu erhalten, so wurde doch bald als bester und schnellster Weg der erkannt, dass man oben genanntes Oel in Benzol löste, dieser Lösung so lange Petroläther zufügte, bis sie gerade sich zu trüben anfängt und dann diese einige Stunden lang sich selbst überliess.

Auf diese Weise bekam man den Körper in langen, gelben Krystallen, deren Zahl sich durch erneutes Hinzufügen von Petroläther noch vermehren liess.

Durch nochmaliges Lösen der getrockneten, mit Petroläther gewaschenen Krystalle in Benzol und Fällen mit Petroläther wurden nach mehrmaligem Wiederholen dieser Reinigungsmethode endlich feine, noch schwach gelblich gefärbte Nadeln erhalten, die bei 105° schmelzen und basische Eigenschaften zeigen, d. h. in verdünnten Säuren löslich sind, um mit Alkalien wieder auszufallen.

Ihre Analyse entsprach der erwarteten Zusammensetzung des Methylphenylbenzenylhydrazidins.

1. 0,1895 Grm. Substanz gaben 0,5171 Grm. CO_2 u. 0,1110 Grm. H_2O.
2. 0,2042 Grm. Substanz gaben 34,8 Ccm. N bei 18° u. 744 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	74,67	74,40 %	—
H	6,66	6,50 „	—
N	18,67	—	18,90 %.

Es ist somit nachgewiesen, dass der Körper aus nur 1 Mol. Benzonitril und 1 Mol. Methylphenylhydrazin gebildet ist, eine Thatsache, die durch weiter unten angegebene Analysen homologer Verbindungen und ihrer Abkömmlinge noch erhärtet wird.

Somit reagiren auch die β-Dialkylhydrazine mit Nitrilen unter dem Einflusse metallischen Natriums wie einfache Amidokörper unter Bildung von Hydrazidinen oder Amidrazonen. Wie schon erwähnt, entsteht dabei eine der Dinitrilnatriumverbindung

$$RC\begin{matrix}\nearrow NNa \\ \searrow RCH.CN\end{matrix}$$

entsprechende Natriumverbindung der Constitution:

$$RC\begin{matrix}\nearrow N.Na \\ \searrow HN-N\begin{matrix}\nearrow R \\ \searrow R\end{matrix}\end{matrix}$$

als Zwischenprodukt nicht.

Eine Abänderung der Darstellungsweise dieses Produktes dahin, dass das metallische Natrium durch festes Natriumäthylat ersetzt wurde, führte zu keinem befriedigenden Resultat, auch wenn dabei ein Verdünnungsmittel nicht angewendet wurde. Erst nach mehrstündigem Erhitzen schossen im letzteren Falle an den Natriumäthylatstückchen wenig feine Nädelchen beim Erkalten des Gemisches an, die zwar das Aussehen des oben beschriebenen Körpers hatten, deren Zahl jedoch so gering war, dass eine nähere Untersuchung nicht erfolgen konnte.

Einwirkung von β-Aethylphenylhydrazin auf Benzonitril.

Aethylphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_5 . C\begin{cases} =NH \\ -\underset{H}{N}-N\begin{cases} C_2H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases}.$$

Das Aethylphenylbenzenylhydrazidin ist ein Körper, der in seinem Verhalten vollkommen der homologen Methylverbindung gleicht. Sein Schmelzpunkt wurde ebenfalls bei 105° gefunden. Es ist spielend leicht löslich in fast allen Solventien ausser Petroläther, Ligroïn und Wasser und lässt sich aus sehr verdünntem Alkohol in langen, flachen, gelblichen Nadeln und ebenso aus einer mit Petroläther versetzten Lösung in Benzol krystallisirt erhalten. Trotz mehrmaligen Umkrystallisirens konnte es nicht weiss erhalten werden. Wie die entsprechende Methylverbindung zeigt es auch basische Eigenschaften, so dass es sich leicht in verdünnten Säuren löst, und aus der sauren Lösung vermittelst Alkalien wieder ausfällt. Bei dem mit Aethylphenylhydrazin gemachten Ansatz bildete sich, wenn auch nur in geringer Menge, merkwürdiger Weise etwas Kyaphenin, das durch seinen Schmelzpunkt 231° und sein Verhalten gegenüber Alkohol, Aether und Eisessig, sowie durch seine Krystallisationsform charakterisirt wurde.

Im wässrigen Auszug des Reactionsproduktes waren geringe Mengen von Cyannatrium nachweisbar, deren Bildung wohl in Zusammenhang mit der des Kyaphenins zu bringen ist.

Die bei der Analyse (Stickstoffbestimmung) gefundenen Werthe sind folgende:

0,1913 Grm. Substanz gaben 30,6 Ccm. N bei 24° u. 753 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{17}N_3$:	Gefunden:
N	17,57	17,66 %.

Platindoppelsalz des Aethylphenylbenzenylhydrazidins.

Um einen indirecten Schluss auf die Molekulargrösse des soeben beschriebenen Hydrazidins ziehen zu können, wurde ein Theil desselben in sein Platindoppelsalz übergeführt. Derselbe wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer Lösung von Platinchlorid versetzt. Sofort schied sich ein orangegelber Niederschlag ab, der abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Derselbe schmolz bei 196°.

Bei einer Platinbestimmung wurde gefunden, dass:

0,2114 Grm. Substanz 0,0465 Grm. Platin gaben.

	Berechnet für $[C_{13}H_{17}N_3, HCl]_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	21,89	21,99 %.

Es geht aus dieser Bestimmung hervor, dass ein reguläres Platindoppelsalz vorliegt, und dass demnach auch der Körper das erwartete einfache Molekül $C_{13}H_{17}N_3$ besitzt, sie bestätigt also auch in diesem Sinne die anfangs gemachte Annahme.

Einwirkung von β-Diphenylhydrazin auf Benzonitril.

Diphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{19}H_{17}N_3 = C_6H_5.C\begin{cases}NH \\ N(H)-N\begin{cases}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{cases}\end{cases}.$$

Das Diphenylbenzenylhydrazidin ist infolge seiner ausgezeichneten Krystallisationseigenschaften ein leicht, aus β-Diphenylhydrazin und Benzonitril vermittelst Natrium entstehender, rein zu gewinnender Körper. Er krystallisirt in feinen, schwach gelblichen Nadeln am besten aus Alkohol, in dem er in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich ist. Der

Schmelzpunkt dieser Verbindung, welche sich in kaltem Alkohol, Aether und Benzol nur schwer löst, im Gegensatz zu der ausserordentlich grossen Löslichkeit ihrer beiden, bereits beschriebenen Homologen in diesen Lösungsmitteln, liegt bei 170°. Von Wasser und Petroläther wird dieselbe nicht gelöst.

Eine Analyse führte zu folgenden Werthen:

1. 0,1475 Grm. Substanz gaben 0,4037 Grm. CO_2 u. 0,0819 Grm. H_2O.
2. 0,3270 Grm. Substanz gaben 43,8 Ccm. N bei 25° u. 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	79,44	79,63 %	—
H	5,92	6,15 „	—
N	14,63	—	14,76 %.

Anmerkung. Bei der Darstellung des unsymmetrischen Diphenylhydrazins konnte eine Angabe E. Fischer's[1]), dass sich das Chlorhydrat desselben leicht aus Alkohol umkrystallisiren lasse, dahin berichtigt werden, dass dies nicht bei Alkohol, sondern bei alkoholischer Salzsäure der Fall ist. Das Diphenylhydrazinchlorhydrat ist vielmehr in Alkohol schon in der Kälte sehr leicht löslich, fällt aber auf Zusatz von Salzsäure wieder aus. In heisser, alkoholischer Salzsäure löst es sich gut, und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

Diphenylbenzenylhydrazidinchlorhydrat,

$$C_{19}H_{17}N_3,\ HCl = C_6H_5 . C \begin{cases} \diagup\!\!\!\!\!=NH \\ \diagdown NH-N \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases} . HCl.$$

Eine gewisse Menge des oben beschriebenen Hydrazidins wurde mit verdünnter, wässriger Salzsäure längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Dieselbe blieb ungelöst und zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol denselben Schmelzpunkt wie vorher.

Bei Wiederholung des Versuches wurde nun der Salzsäure so lange Alkohol zugesetzt, bis sich das Diphenylbenzenylhydrazidin bei Siedetemperatur gerade gelöst hatte, und die Lösung so lange auf dieser Temperatur erhalten, bis ein Zusatz von Wasser in derselben keine Trübung mehr verursachte. Beim Eindampfen oder beim Zusatz von Salzsäure schied sich

---

[1]) Ann. Chem. 190, 176.

während des Abkühlens ein weisser Körper aus, der löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Aether, Benzol, Petroläther und Salzsäure ist.

Auf Zusatz von Alkali zur wässrigen Lösung schied sich sofort ein Produkt ab, das nach seinen Eigenschaften als ursprüngliche Base erkannt wurde, deren Chlorhydrat somit in jener neuen Verbindung vorlag.

Bei der directen Bestimmung des Chlorgehaltes in einer wässrigen Lösung desselben mittelst Silbernitrat wurde gefunden, dass:

0,2000 Grm. Substanz 0,0873 Grm. Silberchlorid gaben.

	Berechnet für $C_{19}H_{17}N_3$, HCl:	Gefunden:
Cl	10,97	10,80 %.

Monoacetyldiphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{21}H_{19}N_3O = C_6H_5 . C\begin{cases} NHOC . CH_3 \\ N-N\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{cases} \end{cases} .$$

Uebergiesst man die freie Base mit Essigsäureanhydrid, unter schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade, so löst sie sich mit intensiv gelber Farbe, und es scheiden sich beim Erkalten ebenso gefärbte Krystalle ab, die den Schmelzp. 185° zeigen, in Wasser unlöslich sind und leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden können, ohne jedoch ihre Färbung dabei zu verlieren.

Dieselben wurden einer Analyse unterworfen, welche folgende Resultate gab:

1. 0,1470 Grm. Substanz gaben 0,4130 Grm. CO_2 u. 0,0830 Grm. H_2O.
2. 0,1770 Grm. Substanz gaben 20,6 Ccm. N bei 22° u. 757 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,59	76,62 %	—
H	5,78	6,27 „	—
N	12,77	—	13,06 %.

Man hat es somit mit einem Monoacetylprodukt zu thun. Auffällig ist hierbei die intensive Färbung desselben; auch ist es interessant, dass das Diphenylbenzenylhydrazidin nur eine

Monoacetylverbindung liefert, also wahrscheinlich in seiner tautomeren Form:

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown N - N \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} \end{matrix}$$

wirkt, während das Benzenylphenylamidin,

$$C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown N . C_6H_5 \\ \dot{H} \end{matrix}$$

unter den gleichen Bedingungen ein Diacetylprodukt liefert.

Nitrosodiphenylbenzenylhydrazidin,

$$C_{19}H_{16}N_4O = C_6H_5 . C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown N - N \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} \\ \dot{NO} \end{matrix} .$$

Wenn man in eine eisessigsaure Lösung von Diphenylbenzenylhydrazidin in der Kälte vorsichtig einen Strom salpetriger Säure einleitet, und jene, sobald sie sich braun zu färben beginnt, in kaltes Wasser giesst, so scheidet sich in Flocken ein gelb gefärbter Körper aus, der aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt werden kann, und in den meisten Lösungsmitteln, wie in Aether, Alkohol, Chloroform, sich löst.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1520 Grm. Substanz gaben 23,2 Ccm. N bei 754 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{19}H_{16}N_4O$:	Gefunden:
N	17,72	17,93 %.

Das in dieser Verbindung demnach vorliegende Nitrosoprodukt schmilzt in reinstem Zustande, in dem es eine eigelbe Farbe besitzt, bei 206°. Da dasselbe aber gegenüber dem Licht — im directen Sonnenlicht bräunt es sich sofort — ziemlich empfindlich ist, bräunt es sich mit der Zeit und verändert seinen Schmelzpunkt, der dann tiefer wird. Es schmilzt unter Zersetzung, und wird nur ganz rein erhalten, wenn die salpetrige Säure nicht zu lange eingeleitet wird.

b) Nitrile und symmetrische Hydrazine.

Einwirkung von Hydrazobenzol auf Benzonitril.

Um zu sehen, ob auch symmetrische Hydrazine der Constitution RHN—NHR fähig sind, sich unter dem Einflusse von Natrium mit Nitrilen zu vereinen, wurde ein dementsprechender Versuch mit gleichen Molekülen frisch durch Reduction von Azobenzol mittelst Phenylhydrazin dargestellten Hydrazobenzols und Benzonitril in Benzol gemacht. Trotz mehrstündigen Kochens mit Natriumstückchen wurde jedoch das Hydrazobenzol zum grössten Theile wieder gewonnen; ein kleiner Theil fand sich nach Verdampfen des Benzols zu Azobenzol oxydirt. Das unveränderte Hydrazobenzol wurde charakterisirt durch seinen Schmelzpunkt und durch Benzidinbildung. Das Benzonitril ward ebenfalls als solches im Rückstande wieder gewonnen.

Es scheinen somit die der Amidogruppe beraubten Hydrazine nicht im Stande zu sein, sich mit Nitrilen zu vereinen, wie ihre isomeren unsymmetrischen Hydrazine.

Anmerkung. Versuche, welche eine Hydrazidinbildung mit Nitrilen der aliphatischen Reihe bezweckten, haben bis jetzt noch keine fassbaren Resultate ergeben. Bei einem Ansatze von Acetonitril mit β-Methylphenylhydrazin wurden die beiden Verbindungen zum grössten Theile unverändert wieder gewonnen. Es scheint somit, dass auch hier die Nitrile der Fettreihe sich anders verhalten, wie die aromatischen.

Schluss.

Durch die vorliegende Untersuchung ist mit Sicherheit nachgewiesen, dass Nitrile und Hydrazine unter dem Einflusse von Natrium, soweit sie beide aromatischer Natur sind, Verbindungen eingehen, welche bei Mitwirkung primärer Hydrazine dadurch entstehen, dass

2 Mol. Nitril sich mit 1 Mol. Hydrazin unter Austritt von Ammoniak

vereinen, die aber, sobald die Hydrazine secundäre sind, und zwar unsymmetrische, durch Zusammentritt von

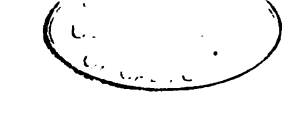
1 Mol. Nitril und 1 Mol. Hydrazin

sich bilden.

Wird in diesem Falle durch die experimentellen Ergebnisse die ursprünglich erwartete Bildung von Hydrazidinen bestätigt, so führen in jenem die theoretischen Erwägungen zur Bildung eines Triazolringes, eine Annahme, welche ebenfalls durch die auf experimentellem Wege gefundenen Resultate bekräftigt wird.

Es sind somit durch diese Arbeit zwei neue Synthesen, einestheils von Triazolen, anderentheils von Hydrazidinen, eröffnet, vermittelst derer sich den bereits bekannten Verbindungen dieser Art zahlreiche neue hinzufügen lassen, durch Combination der verschiedenen Nitrile mit verschiedenen Hydrazinen, zumal wenn man bedenkt, dass sich die Synthese von Triazolen noch dahin erweitern lassen wird, dass man 2 Mol. verschiedener Nitrile mit einem Hydrazin in Wirkung treten lassen kann. Einige Versuche in dieser Richtung haben bereits ergeben, dass in diesem Falle ein Körper entsteht, der sich als verschieden erweist von den beiden Verbindungen, die entstehen würden, wenn man die beiden angewandten verschiedenen Nitrile einzeln mit dem entsprechenden Hydrazin dem Einflusse von Natrium unterwirft.

XII. R. Himmelbauer. Beiträge zur Kenntniss der Pyrazolonderivate.



Einleitung.

Durch die klassischen Untersuchungen Ludwig Knorr's sind wir zur Kenntniss der Pyrazolone gelangt, Körper, welche durch die Mannigfaltigkeit der Reactionen und die Schönheit ihrer Derivate das Interesse fesseln.

So vielseitig seither auf diesem Gebiete gearbeitet wurde, sind es doch Beobachtungen jüngsten Datums[1]), wonach einige Pyrazolone auch in anderem Sinne, als bisher angenommen wurde, in Reaction zu treten vermögen, ein Verhalten, das sich voraussichtlich auf alle Pyrazolone mit beweglichem Wasserstoffatome erstreckt.

Einerseits war es naturgemäss, dass das Tautomerieverhältniss, wie es beim Acetessigester vorliegt, sich auf das 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon[2]) übertrage, weil sich in diesem jenes wanderungsfähige Wasserstoffatom wiederfindet, welches die Tautomerie des Acetessigesters bedingt. Auf Grund der Auffassung, dass dieser Ester nach der Frankland-Duppa-schen oder Nef'schen Formel[3]) mit Phenylhydrazin reagire, gelangen wir zu jenen Formen des technischen Pyrazolons, welche Knorr beziehungsweise mit dem Namen der Methylen- und Iminform desselben belegt.

Andererseits erweitert sich das Tautomerieverhältniss in dieser abgeleiteten Verbindung zu dem besonders merkwürdigen Falle einer Doppeltautomerie. Durch das Oscilliren besagten

---

[1]) Th. B. Aldrich, Dissertation, Jena 1892, 26.
P. C. Freer, dies. Journ. [2] 45, 414; Ber. 25, Ref. 508.
Ch. Walker, Am. Chem. J. 15, 576; Ber. 26, Ref. 549.
L. Knorr, Verhandl. der Gesellsch. deutsch. Naturf. und Aerzte. Sept. 1893, 114.
L. Knorr, Ber. 28, 706.

[2]) Im Folgenden öfter als technisches Pyrazolon bezeichnet.

[3]) Ann. Chem. 266, 52.

Wasserstoffatomes oder eines vertretenden Metallatomes[1]) vom Kohlenstoff zum Sauerstoff der Carbonylgruppe im Pyrazolon gelangen wir zu wahren Abkömmlingen des Pyrazols, zu Oxypyrazolen; Knorr bezeichnet die dieser Art von Pyrazolonderivaten zu Grunde gelegte Formel des technischen Pyrazolons als dessen Phenolform.

Es war möglich, durch Condensation von Acetessigestern, ihren Substitutionsprodukten und Homologen mit Hydrazinen mannigfach Pyrazolonderivate der Methylenform zu gewinnen[2]), während eine directe Synthese von Derivaten der Iminform aus Acetessigestern, ihren Monosubstitutionsprodukten und Analogen mit secundären, symmetrisch substituirten Hydrazinen in dem vereinzelten Beispiele einer Antipyrinbildung[3]) vorliegt. Ueberraschend tritt die Thatsache entgegen, dass durch Condensation von Acetessigestern mit Phenylhydrazin in saurer Lösung ein directer Aufbau von Pyrazolonderivaten der Phenolform, von Phenoläthern des Pyrazols, wiewohl in mangelhafter Ausbeute, erreicht werden kann.[4])

Diesen directen Synthesen steht die von Knorr gegebene zweite Methode der Darstellung von Pyrazolonderivaten zur Seite, wobei von den Pyrazolonen selbst ausgegangen wird. Der Ersatz der vertretbaren Wasserstoffatome in diesen Ausgangskörpern durch die verschiedensten Atome und Atomcomplexe führt zu einer unabsehbaren Fülle von Abkömmlingen.

Wurde man einerseits durch die directe Synthese auf drei desmotrope Formen des technischen Pyrazolons geführt, so war es andererseits von hoher Bedeutung zu beobachten, wann dieses Pyrazolon in der einen oder anderen Form reagire.

Nach dem Verhalten des Pyrazolons gegen die Halogenalkyle war man anfänglich zur Annahme geneigt, dass bei Gegenwart von Alkali Derivate der Methylenform, in saurer Lösung und bei höherer Temperatur dagegen solche der Imin-

---

[1]) J. Wislicenus, Verhandl. der Gesellsch. deutsch. Naturf. und Aerzte. Sept. 1893, 116.

[2]) D.R.P. Nr. 26429.

[3]) Ann. Chem. 238, 203. D.R.P. Nr. 40377.

[4]) Ber. 28, 710. D.R.P. Nr. 27824.

form entstehen.[1]) Doch zeigt Neef[2]), dass bei der Einwirkung von Halogenalkyl auf Pyrazolonsilber in der Kälte ausschliesslich Antipyrin, und bei der Benzoylirung des technischen Pyrazolons in alkalischer Lösung ausschliesslich das Benzoylprodukt mit Stichstoffbindung entstehe.

Knorr's neueste Untersuchungen[3]) decken die Thatsache auf, dass bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf eine alkoholisch-alkalische Lösung des technischen Pyrazolons sowohl Derivate der Methylen-, Imin- als Phenolform nebeneinander auftreten, eine Thatsache, welche der Beobachter mit Laar's Tautomerie-Hypothese interpretirt. Danach hat man anzunehmen, dass die drei desmotropen Formen Phasen der intramolekularen Atombewegung des Pyrazolons darstellen, und zwar würde der Uebergang der Imin- in die Phenolform, und umgekehrt, stets durch die Methylenform als Zwischenphase hindurch stattfinden, so dass die letztere den mittleren Schwingungszustand, die beiden ersteren die Grenzphasen darstellen.

Für diese Anschauung spricht ausser dem Verhalten des technischen Pyrazolons gegen die Halogenalkyle das nebeneinander Auftreten zweier von Th. Aldrich[4]) beobachteter Basen bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf das Phenylmethylpyrazolon, von welchen der einen Stickstoff-, der anderen Sauerstoffbindung zukommt, schliesslich auch eine Reihe von in dieser Abhandlung niedergelegten Beobachtungen, auf deren jeweilige theoretische Bedeutung im Texte hingewiesen ist.

Von den am Stickstoff substituirten Pyrazolonderivaten sind bisher nur wenige dargestellt worden. Es war von Interesse, einige Abkömmlinge dieser Art zu untersuchen, zu beobachten, ob unter variirten Versuchsbedingungen die nämlichen Produkte entstehen, oder die Reactionen gleich vielseitig verlaufen, wie bei den Halogenalkylen. Insbesondere waren es die Carbon- und Acetsäuren der Pyrazolone, welche bisher ausschliesslich auf dem eingangs erwähnten synthetischen Wege, durch Condensation zweibasischer Ketonsäuren mit Phenylhydrazin ge-

---

[1]) L. Knorr, Ann. Chem. 238, 160.
[2]) J. U. Nef, Ann. Chem. 266, 125.
[3]) Ber. 28, 707.
[4]) Dissertation, Jena 1892, 26.

wonnen wurden, wobei die erst gebildeten Hydrazinsäuren beim Erhitzen, seltener beim Eintragen in Eisessig[1]) 1 Mol. Alkohol verlieren und unter Ringschlussbildung in eine Carbon- oder Acetsäure eines Pyrazolons übergehen.

Solche Säuren waren durch Einwirkung von Halogen-Fettsäuren auf Pyrazolone leichter zugänglich.

Da die bisher bekannten Pyrazoloncarbon- und -Acetsäuren sämmtlich durch Erhitzen Kohlensäure verlieren und in Pyrazolonderivate übergehen, so war von ganz besonderem Interesse, diese Spaltungsprodukte der nach angegebener Methode gewonnenen Säuren zu untersuchen.

Durch Identificirung dieser Spaltungsprodukte einen Rückschluss auf die Constitution der Säuren selbst zu machen, war jedoch mit Sicherheit nicht möglich, weil Produkte der Methylen-, besonders Imin- und Phenolform neben einander auftraten.

Derivate des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons.

Einwirkung der Chlorkohlensäureester auf das Phenylmethylpyrazolon.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester,

$$\begin{array}{l} \quad\;\; CH - CO \\ \quad\;\; \| \qquad\quad \rangle N . C_6H_5 . \\ CH_3 . C — N . CO_2CH_3 \end{array}$$

Die Darstellung dieses Esters gelingt am vollkommensten, wenn man 1 Mol. des Pyrazolons mit 1 Mol. wässriger Natronlauge in der Kälte zur Lösung bringt (beim Erwärmen tritt Verfärbung ein), und die klare Lösung mit 1 Mol. chlorkohlensaurem Methyl unter Kühlung versetzt, hierauf das Gemisch unter oftmaligem Schütteln etwa 12 Stunden lang stehen lässt.

Die Lösung ist dabei stets alkalisch zu halten, um den Ausfall unveränderten Pyrazolons zu vermeiden. Die Reaction erscheint als beendet, wenn der Geruch des Chlorkohlensäureesters verschwunden ist, und die anfangs milchgetrübte Flüssigkeit zwei scharf geschiedene Schichten, eine untere ölige und eine obere klar-wässrige bildet.

---

[1]) Ber. 21, 1201.

Das Oel wird mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und mit Calciumoxyd getrocknet. Zuweilen fällt aus dieser ätherischen Aufnahme bei längerem Stehen unverändertes Pyrazolon in geringer Menge aus. Nach dem Verjagen des Aethers hinterbleibt der Ester als Oel, das in der Kälte leicht fest wird, oder es erscheint derselbe bei langsamem Verdunsten des Aethers sogleich als schön krystallisirte Masse. Des öfteren fällt der Ester aus ursprünglicher Lauge nicht ölig, sondern in fester, krümliger Form aus. In diesen Fällen ist das Ausschütteln mit Aether umgehbar, es wird dann sogleich filtrirt, der Ester mit Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Eine Ausbeute-Bestimmung nach diesem Darstellungsverfahren ergab bei Anwendung des Kahlbaum'schen Chlorkohlensäureesters von 227 Grm. Phenylmethylpyrazolon 277 Grm. Rohester, d. i. 91,5 % der Theorie.

Analyse der durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigten und bei 80° getrockneten Verbindung.

0,1985 Grm. Subst. gaben 21,2 Ccm. N bei 21° u. 759 Mm. Druck.
0,2563 Grm. Subst. gaben 0,5817 Grm. CO_2 u. 0,1229 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,07	12,07 %
C	62,06	61,90 „
H	5,17	5,33 „.

Die Bildung des Esters gelingt auch glatt und einheitlich bei Anwendung einer alkoholischen Pyrazolonlösung mit Natriumäthylat und chlorkohlensaurem Methyl. Werden diese Reagentien unter guter Kühlung vereint, so erfolgt sogleich Abscheidung von Chlornatrium. Durch kurzes Aufkochen wird die Reaction beendet. Die filtrirte Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten des Alkohols den Ester als ein in der Kälte erstarrendes Oel, das nach dem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

Eine einheitliche Bildung desselben Körpers erfolgt auch bei Ausschluss von Alkali. Werden 2 Mol. freies Pyrazolon mit 1 Mol. chlorkohlensaurem Methyl im geschlossenen Rohr bei Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel oder auch ohne dasselbe durch 2—3 Stunden auf Wasserbadtemperatur gehalten, so giebt sich die erfolgte Umsetzung durch das reichlich ausgeschiedene krystallinische salzsaure Pyrazolon zu erkennen.

Dasselbe zeigt in diesem wasserfreien Zusande den Schmelzpunkt 185° (wasserhaltig schmilzt es bei 96°[1]) und lässt sich in folgender Weise leicht identificiren. Seine wässrige Auflösung giebt, mit Ammoniak neutralisirt, den Ausfall von Pyrazolon, welches nach dem Umkrystallisiren den bekannten Schmelzpunkt 127° aufweist, indess die wässrige Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat den Chlorsilberniederschlag ergiebt, der sich unterschiedlich vom Pyrazolonsilber in conc. Säure nicht löst.

Die vom salzsauren Pyrazolon abfiltrirte Benzollösung hinterlässt bei langsamem Verdunsten den Ester sogleich in prächtig ausgebildeten Krystallen vom richtigen Schmelzpunkte.

Der so gewonnene Ester wurde einer Stickstoffbestimmung unterzogen.

Analyse:

0,1849 Grm. Subst. gaben 20,3 Ccm. N bei 23° u. 749 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,07	12,12 %.

Aus den angegebenen Bildungsweisen des Esters geht hervor, dass das Phenylmethylpyrazolon mit chlorkohlensaurem Methyl sowohl in alkalischer als neutraler Lösung einerseits in der Kälte, andererseits bei höherer Temperatur ein und denselben Carbonsäureester der Iminform liefert, unterschiedlich der von L. Knorr beobachteten, vielseitig verlaufenden Reaction mit Jodmethyl.

Der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäureester kann aus absolutem Alkohol bei langsamem Verdunsten desselben in prachtvoll ausgebildeten, compakten Krystallen von 52° Schmelzpunkt erhalten werden. Sein Krystallisationsvermögen ist ganz hervorragend und durch Infection mit fertigen Krystallen leicht anzuregen. Er ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, Mineralsäuren und Alkalien.

Charakteristisch für diese Verbindung ist die überaus leichte Abspaltbarkeit des Carboxymethyls durch verseifende Agentien, was anfänglich zur Annahme einer Sauerstoffbindung dieser Gruppe führte. Diese Abspaltung vollzieht sich schon

[1]) L. Knorr, Ann. Chem. 238, 152.

durch längeres Kochen mit Wasser, durch Erwärmen mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak, desgleichen in der Kälte bei längerer Einwirkung von mässig conc. Natronlauge unter Rückbildung des Phenylmethylpyrazolons. Wird der Ester mit wenig conc. Schwefelsäure erwärmt, so erfolgt bei 120° eine lebhafte Gasentwicklung unter einheitlicher Rückbildung des Pyrazolons. Dieselbe Wirkung zeigen Chlorzink und Aluminiumchlorid. Alle Versuche, die freie Säure durch Verseifung des Esters zu gewinnen, blieben daher resultatlos.

Eisenchlorid erzeugt mit einer alkoholischen Lösung des Esters keinerlei Farbenreaction, salpetrige Säure keine Nitrosoverbindung.

Hingegen liefert er in Eisessiglösung mit 1 Mol. Brom ein Additionsprodukt, dessen Entstehen sich durch das Entfärben der Flüssigkeit kund thut. Beim Verdünnen mit Wasser fällt ein Oel und erfolgt gleichzeitig Ausscheidung von Bromwasserstoff. Dieses Oel zu krystallisiren oder zu reinigen gelang nicht, es stellt offenbar den in der Methin-Gruppe durch Brom substituirten Ester dar, und ist zum Unterschiede von letzterem in Petroläther unlöslich.

Beim Kochen des bromirten Esters mit wässrigem Ammoniak tritt allmähliche Lösung ein unter Bildung von Phenylmethylpyrazolon und Bisphenylmethylpyrazolon. Die Bildung letzteren Körpers aus 1-Phenyl-3-methyl-4-brom-5-pyrazolon ist nach L. Knorr[1]) leicht verständlich. Die nahe Beziehung zum Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon tritt uns auch durch das Erscheinen blauer Farbtöne bei längerem Aufbewahren oder Erwärmen des bromirten Esters entgegen, welche offenbar in der Bildung von Pyrazolonblau begründet sind.[2])

Hier seien noch einige Versuche eingeschaltet, welche anstrebten, den Constitutionsbeweis des Esters durch synthetischen Aufbau zu geben, analog, wie einen solchen Knorr[3]) für das Antipyrin thatsächlich erbracht hat.

Phenylcarbazinsäuremethylester sollte, mit Acetessigester in Reaction gebracht, zu dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester führen, vorausgesetzt, dass der Acet-

---

[1]) Ann. Chem. 238, 175. [2]) Das. S. 176. [3]) Das. S. 203.

essigester hierbei nach seiner tautomeren Form als β-Oxyisocrotonsäureester reagire, und sonach im Sinne folgender Gleichung ein Pyrazolonderivat der Iminform ergeben.

$$\begin{array}{l} CH-CO.\,OC_2H_5 \\ \| \qquad + \quad H\,N.C_6H_5 \\ CH_3.C.\,OH \quad H\,N.COOCH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH-CO \\ \| \qquad\quad >N.C_6H_5 \\ CH_3.C-N.CO_2CH_3 \end{array} + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Diese Hoffnung erfüllte sich jedoch nicht, indem der Phenylcarbazinsäureester[1]) unter mannigfach variirten Temperaturen mit dem Acetessigester überhaupt keinerlei Reaction einging, schliesslich bei 200° die Zersetzung der Componenten erfolgte. Keinesfalls konnte in wässrigen Auszügen der Endprodukte Antipyrin durch die gegebenen Reactionen auch nur spurenweise nachgewiesen werden.

Voraussichtlich dürften Phenylhydrazinessigsäure und -ester mit Acetessigester ebenso wenig in Reaction treten.

Der zweite Weg eines indirecten Constitutionsbeweises für die vorliegende Verbindung war in der bisher üblichen Synthese von Carbonsäuren der Pyrazolone, wie einleitend bemerkt, vorgezeichnet.

Der von Michael[2]) kurz erwähnte Phenylhydrazinacetylmalonsäureester sollte bei stärkerem Erhitzen 1 Mol. Alkohol abspalten und in einen 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-carbonsäureester übergehen, respective das 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon liefern, falls der Methylester bei der Entstehungstemperatur bereits Kohlensäure verliert, gemäss folgenden Schemas:

$$\begin{array}{l} CH_3O.CO.CH-CO.\,OCH_3 \\ \qquad CH_3.C=N - H\,N.C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3O.CO.CH-CO \\ \qquad CH_3.C=\!=N \end{array} >N.C_6H_5 + CH_3OH$$

$$= \begin{array}{l} CH_3.CH-CO \\ CH_3.C=\!=N \end{array} >N.C_6H_5 + CH_3.OH + CO_2.$$

Dieser Versuch scheiterte an der Darstellung des Phenylhydrazinacetmalonesters.

---

1) G. Heller, Ann. Chem. 263, 281.

2) Dies. Journ. [2] 37, 476.

Es wurde käuflicher Malonsäuremethylester nach der Vorschrift von J. Wislicenus[1]) mit der berechneten Menge Natriumdraht in absolut ätherischer Lösung in der Kälte versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde zum Gemisch des Natriummalonesters und Aethers etwas mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid zugefügt, und die Reaction durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade beendet.[2]) Die vom Chlornatrium filtrirte Lösung wurde durch Erwärmen am Dampfbade von Aether und Acetylchlorid befreit, und das rückständige Oel, analog der für den Aethylester von Michael[3]) gegebenen Vorschrift, durch Destillation unter vermindertem Drucke (45 Mm.) fractionirt. Der bis 140° übergehende Antheil wurde mit der auf Acetylmalonester berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt, und 1 Stunde lang am Dampfbade erwärmt.

Die stark verfärbte Masse wurde vor dem Erkalten mit Aether versetzt, der entstandene Krystallbrei abgesaugt, und die Krystalle mit Aether gewaschen. Bei der Aufnahme derselben mit absolutem Alkohol hinterblieb Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon, während sich der Hauptantheil leicht löste.

Das so erhaltene Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon stimmt in allen Eigenschaften mit dem von Knorr[4]) gewonnenen Produkte überein; sein Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden; es ist gleichzeitig Säure und Base, liefert mit kalter Salpetersäure das mit prächtig blauer Farbe in Chloroform lösliche Pyrazolonblau.

Analyse.

0,2307 Grm. Subst. gaben 32,1 Ccm. N bei 12,5° u. 749 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_4O_2$:	Gefunden:
O	16,19	16,19 %.

Die Bildung des Bisphenylmethylpyrazolons liesse sich durch einen Gehalt des verwendeten Acetylmalonsäureesters an Acetessigester oder Diacetbernsteinsäureester erklären, bleibt aber insoweit räthselhaft, als sein Entstehen aus diesen Estern eine weit höhere Temperatur als die angewandte erheischt.

---

1) Ann. Chem. **242**, 24.
2) Lang, Ber. **20**, 1325.
3) Dies. Journ. [2] **37**, 475.
4) Ann. Chem. **238**, 167.



In der alkoholischen Mutterlauge vom Bisphenylmethylpyrazolon findet sich Acetylphenylhydrazin, welches nach einigem Umkrystallisiren und Waschen mit Aether den Schmelzp. 128° zeigt, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, Fehling'sche Lösung bei gelindem Erwärmen reducirt.

Kohlensäureabspaltung aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester.

Wird der Ester geraume Zeit für sich auf ca. 130° erwärmt, so zeigt er, abgesehen von einer schwachen Verfärbung, keinerlei Veränderung. Erhitzt man ihn hingegen stärker, so spaltet er von 145° an Kohlensäure ab, und die Gasentwicklung ist bei 180°—220° am lebhaftesten. Nebenher tritt eine starke Rothfärbung der Masse ein.

Diese Kohlensäureabspaltung verläuft quantitativ und erscheint bei 3—4stündigem Erhitzen auf 180° und allmählicher Steigerung der Temperatur auf 250° als beendet.

2,8372 Grm. Ester gaben 0,54 Grm. CO_2 im Geissler'schen Absorptionsapparat.

Berechnet: 0,54 Grm. CO_2.

(Den Werthen ist jedoch keine absolute Genauigkeit beizumessen, da geringe Mengen von Zersetzungsprodukten beim Process abdestilliren.)

Bei dieser Kohlensäureabspaltung entstehen Antipyrin und 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol. Es entsteht in überwiegender Ausbeute Antipyrin, wenn die Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen des Esters unter vermindertem Drucke erreicht wird, hingegen hauptsächlich der Phenoläther des Pyrazols, wenn diese Spaltung durch stärkeres Erhitzen, also besonders unter gewöhnlichem Drucke vollzogen wird.

Dieses Entstehen beider Körper nebeneinander spricht für eine intramolekulare Wanderung der Methylgruppe. Da vorzugsweise Antipyrin bei niederer Temperatur entsteht, ist die Annahme, dass im Ester seinerseits Stickstoffbindung des Carboxymethyls vorliegt, sehr begünstigt. Andererseits spricht für diese Auffassung die vollkommene Aehnlichkeit des Esters sowohl im Verhalten als auch im Entstehen mit dem 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon, für welches Produkt die Stickstoffbindung des Benzoyls meist angenommen wird.[1])

[1]) Diese Abhandlung S. 203.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon. (Antipyrin.)

```
        CH—CO
        ‖      >N . C6H5 .
CH3 . C——N . CH3
```

Der Methylester wird entweder unter gewöhnlichem Drucke im Oelbade erhitzt wie angegeben, besser zur Vermeidung allzu tiefgehender Zersetzung unter vermindertem Drucke in Retorten mit Vorlage zum nachherigen Abdestilliren des Rückstandes. Hierbei beginnt die Kohlensäureentwicklung schon bei 115° (Oelbad 135°, Druck ca. 25 Mm.) und ist am lebhaftesten bei 150°—160°. Unter allmählicher Steigerung der Temperatur beginnt bei 180° bereits ein langsames Ueberdestilliren der Spaltungsprodukte. Der Hauptantheil geht zwischen 250° und 270° über.

Das Destillat erstarrt theilweise krystallinisch beim Kühlen und Verreiben mit trocknem Aether oder Toluol, während sich in der ätherischen oder Toluollösung das Phenylmethylmethoxypyrazol findet.

Das so abgeschiedene Antipyrin ist nach einigem Waschen mit Aether bereits von hoher Reinheit, und wurde nach dem Umkrystallisiren aus Toluol durch die beifolgende Stickstoffbestimmung, seine charakteristischen Reactionen und den Schmelzp. von 188° seines Pikrates identificirt.

Analyse.

0,2003 Grm. Subst. gaben 24,75 Ccm. N bei 9° u. 767 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N	14,89	15,00 %.

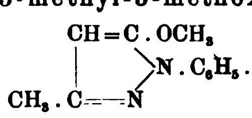
Eine Ausbeutebestimmung ergab: Von 28 Grm. Ester 9,3 Grm. Antipyrin, d. i. 41 % der Theorie. Unberücksichtigt dabei blieb jener Antipyrinantheil, der mit dem Methoxyphenylmethylpyrazol in Aether ging. Dieses seinerseits entsteht in etwa 30 procent. Ausbeute und lässt sich nach D.R.P. Nr. 27824 in 94 % Antipyrin verwandeln.

Eine andere Methode der Aufarbeitung dieser Spaltungsprodukte liess sich nicht finden. Beim Entfärben der wässrigen Auskochung derselben mit Thierkohle zog sich auch der grösste Theil des Antipyrins in diese. Passende Lösungsmittel zu erfolgreichem Umkrystallisiren konnten nicht gefunden werden.

Die Erwartung, durch Eintragen von chlorkohlensaurem Methyl in auf 150°—180° erhitztes Pyrazolon direct Antipyrin zu erhalten, blieb unerfüllt, indem auch bei Anwendung von Aluminiumchlorid Chlormethyl neben Kohlensäure entwich.

Die Kohlensäurespaltung des Esters, in Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol versucht, ergab keinen einheitlicheren Verlauf der Reaction, auch konnte durch Eintragen des Esters in erhitztes Paraffin, Glycerin etc. oder Digeriren desselben mit erhitztem Calciumoxyd, Baryumoxyd die Antipyrinausbeute nicht verbessert werden.

1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol,



Die ätherische Aufnahme vom Destillate enthält neben etwas Antipyrin alles Methoxyphenylmethylpyrazol. Ohne den Aether vorher abzudunsten, wird ein kräftiger Dampfstrom durch die Lösung getrieben und geht der Aether, dann das Methoxypyrazol über, während das Antipyrin als mit Wasserdämpfen nicht flüchtig zurückbleibt. Das Methoxypyrazol ist ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen; es wird dem wässrigen Destillate durch Ausschütteln mit Aether entzogen, seine ätherische Lösung mit Calciumoxyd getrocknet, schliesslich der Aether verjagt und das Oel zur völligen Reinigung im Vacuum rectificirt.

Dabei geht es um 180° (Druck 10 Mm.) innerhalb enger Temperaturgrenzen über.

Das Präparat wurde einer Stickstoffbestimmung unterworfen.

Analyse.

0,2669 Grm. Subst. gaben 35,3 Ccm. bei 12° u. 739 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N	14,89	15,21 %.

Das so erhaltene Phenylmethylmethoxypyrazol stimmt auch in seinem sonstigen Verhalten mit dem von L. Knorr[1]) aus Acetessigester und Phenylhydrazin in saurer Lösung erhaltenen Produkte überein.

---

[1]) Ber. 28, 713.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäure-äthylester,

$$\begin{array}{l} CH{-}CO \\ \quad\| \qquad \rangle N.C_6H_5. \\ CH_3.C \quad N.CO_2.C_2H_5 \end{array}$$

Seine Darstellung ist derjenigen des Methylesters mutatis mutandis gleich.

Seine Reinigung gelingt durch Umkrystallisiren aus Aether bei tiefen Temperaturen am vortheilhaftesten; der Ester, so gewonnen, stellt weisse Krystallaggregate von 28° Schmelzpunkt dar.

Er ist wie der Methylester leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Petroläther, Ligroïn, Pyridin, Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkalien und Mineralsäuren, zeigt die leichte Abspaltbarkeit des Carboxäthyls durch verseifende Agentien, auch schon durch Kochen mit Wasser. Gleich dem Methylester giebt er keine Nitroso- und Eisenchlorid-Reaction, unterscheidet sich aber wesentlich von diesem bei der Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen.

Analysen.

0,1460 Grm. Subst. gaben 14,2 Ccm. N bei 10° u. 758,5 Mm. Druck.
0,2066 Grm. Subst. gaben 0,4801 Grm. CO_2 u. 0,1086 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	11,38	11,58 %
C	63,41	63,38 „
H	5,69	5,84 „.

Kohlensäureabspaltung aus dem 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-2-carbonsäureäthylester.

Hierbei entstehen drei wohlcharakterisirte Spaltungsprodukte der Methylen-, Imin- und Phenolform neben einander: Aethoxyphenylmethylpyrazol in überwiegender Ausbeute, dann ein als Derivat des Bisphenylmethylpyrazolons anzusprechender Körper, schliesslich das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon in untergeordneter Menge.

Wird die Kohlensäureabspaltung durch Erhitzen des Esters bei gewöhnlichem Drucke vorgenommen, so erfolgt der Gasverlust am lebhaftesten bei 230°—250° (Therm. i. d. Flüssigk.) und ist bei langsamer Steigerung der Temperatur gegen 300°

beendet. Gleichzeitig findet ein Abdestilliren von Aethoxyphenylmethylpyrazol und minimaler Mengen einer wasserhellen, brennbaren, ätherisch riechenden Flüssigkeit statt, welche die Jodoformreaction nicht zeigt und anscheinend Kohlensäurediäthylester ist. Brennbare Gase treten dabei nicht auf. Da sich eine tiefgehende Zersetzung durch das Auftreten von carbaminsaurem Ammon kund thut, so ist es zweckmässig, die Kohlensäureabspaltung im Vacuum vorzunehmen, wobei dieselbe gegen 250° als vollendet erscheint. Nebenher erfolgt wieder ein Abdestilliren von Aethoxyphenylmethylpyrazol und von etwas 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon.

Carbo-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

```
CH3 . C—C=C=C—C . CH3
      ||  |   |  ||
      N  CO  CO  N      .
       \/      \/
     N . C6H5  N . C6H5
```

Der von Kohlensäure befreite Rückstand wird noch heiss in nicht zu wenig absoluten Alkohol gegossen, worauf beim Erkalten und Reiben mit dem Glasstab Krystalle fallen, die abgesaugt, mit Alkohol und Aether gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, der Analyse unterzogen wurden.

Analysen:

1. 0,1979 Grm. Subst. gaben 26,2 Ccm. N bei 13,5° u. 765 Mm. Druck.
2. 0,1618 Grm. Subst. gaben 22 Ccm. N bei 12,5° u. 742 Mm. Druck.
3. 0,1769 Grm. Subst. gaben 0,4536 Grm. CO_2 u. 0,0761 Grm. H_2O.
4. 0,1787 Grm. Subst. gaben 0,4626 Grm. CO_2 u. 0,0764 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	15,73	15,65	15,68 %	—	—
C	70,78	—	—	69,93	70,60 %
H	4,49	—	—	4,78	4,75 „.

Der Körper ist schwer verbrennbar, nur durch langes Glühen im Sauerstoffstrome konnten brauchbare Werthe erhalten werden.

Danach, wie durch sein völlig übereinstimmendes physikalisches und chemisches Verhalten, ist dieses Produkt als identisch erkannt mit dem aus Phenylmethylpyrazolon durch Chlorkohlenoxyd erhaltenen Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon.[1])

[1]) Diese Abhandlung S. 193.

Seine Bildung aus dem Aethylester der Pyrazoloncarbonsäure, nicht aber dem Methylester, ist durch die höhere Temperatur, bei welcher die Kohlensäureabspaltung des ersteren vollzogen wurde, erklärlich.

1-Phenyl-3-methyl-5-äthoxypyrazol,

$$\begin{array}{l} CH{=}C\,.\,OC_2H_5 \\ \quad | \qquad \rangle N\,.\,C_6H_5. \\ CH_3\,.\,C{=}{=}N \end{array}$$

Die alkoholische Mutterlauge des Carbo-Bispyrazolons wird vom Alkohol befreit, mit dem ursprünglich abdestillirten Aethoxyphenylmethylpyrazol vereint, und zur Isolirung dieser Base dieselbe mit gespanntem Wasserdampfe abgeblasen. Das Aethoxypyrazol geht langsam über, wird mit Aether gesammelt, seine ätherische Lösung mit Calciumoxyd getrocknet, schliesslich der Aether abgetrieben und das Aethoxypyrazol der Destillation im Vacuum unterworfen.

Es erstarrt leicht in der Kälte und kann aus Aether in schön ausgebildeten farblosen Krystallen, die gegen 40° schmelzen, erhalten werden.

Analyse der exsiccatortrocknen Verbindung:
0,1731 Grm. Subst. gaben 0,4500 Grm. CO_2 u. 0,1123 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	71,29	70,90 %
H	6,93	7,21 „.

Der Körper zeigt ein übereinstimmendes Verhalten mit dem Knorr'schen Produkt; so giebt er beispielsweise in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Chlorplatinat, welches nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzp. 180° zeigt.

1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon[1]),

$$\begin{array}{l} CH{-}CO \\ \quad \| \qquad \rangle N\,.\,C_6H_5\,. \\ CH_3\,.\,C{-}{-}N\,.\,C_2H_5 \end{array}$$

Findet sich in wässriger Lösung, woraus das Aethoxypyrazol abgeblasen wurde, darin durch Eisenchlorid und salpetrige Säure nachweisbar. Es konnte durch Destillation im Vacuum von dem mit gegenwärtigen Harze, das besonders

[1]) Th. B. Aldrich, Dissertation, Jena 1892, 20—25.

noch Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon enthält, nicht getrennt werden, wurde aber aus ursprünglicher Probe als Chlorplatinat und Nitrosoverbindung isolirt.

Wässrige Auskochungen des von Kohlensäure befreiten Esters enthalten nicht unerhebliche Mengen des Aethoxypyrazols neben dem 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon in Lösung und sind daraus gleich diesem mit Aetznatron fällbar und durch Aether extrahirbar, daher eine Trennung beider Körper auf diesem Wege nicht erreichbar war.

Chlorplatinat: $(C_{12}H_{15}N_2O)_2 . PtCl_6 . 2H_2O$.

Zur Gewinnung desselben wurde das Endprodukt der Kohlensäuresabpaltung mit heissem Wasser digerirt. Nach dem Erkalten und Durchsaugen der wässrigen Lösung durch eine Schicht feinkörnig gefällten Baryumsulfats erscheint sie von allen öligen Beimengungen befreit. Das klare Filtrat wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit einem Ueberschusse von Platinchlorid versetzt, worauf das Platinat als flockiger Niederschlag fällt, der aus Wasser in orangerothen Nadeln von 180° Schmelzpunkt krystallisirt.

Krystallwasser- und Platinbestimmung
des exsiccatortrocknen Chlorplatinats:

0,2347 Grm. Substanz gaben bei 2stündigem Erwärmen auf 110° 0,0102 Grm. Gewichtsverlust.

	Berechnet für $(C_{12}H_{15}N_2O)_2 . PtCl_6 . 2$ aq:	Gefunden:
H_2O	4,24	4,34 %.

0,2209 Grm. bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0530 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_{12}H_{15}N_2O)_2 . PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	23,91	23,99 %.

1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-4-nitroso-5-pyrazolon,

```
NO . C—CO
     ||    >N . C6H5.
CH3 . C—N . C2H5
```

Die, wie angegeben, erhaltene wässrige Lösung des 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolons wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Natriumnitritlösung in der Kälte versetzt. Es erfolgt zuerst Abscheidung harziger Nebenprodukte, welche

abfiltrirt wurden. Die smaragdgrüne wässrige Lösung scheidet bei passend gewählter Concentration, zumal beim Reiben mit einem Glasstabe, die grünen Kryställchen der Nitrosoverbindung ab, welche mit Wasser und Alkohol gewaschen, im Exsiccator getrocknet einer Stickstoffbestimmung unterzogen wurden.

Analyse:

0,1925 Grm. Subst. gaben 30,5 Ccm. N bei 12° u. 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	18,18	18,42 %.

Die Verbindung giebt mit Schwefelsäure, Phenol und Alkali die Liebermann'sche Reaction und wird durch Säuren, Alkalien, desgleichen beim Kochen mit Alkohol oder Wasser verändert. Langsam erhitzt, erleidet sie schon gegen 130° Zersetzung, indes sie bei raschem Erhitzen verpufft.

Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf das Phenylmethylpyrazolon.

Die Erwartung, auf analoge Weise, wie die Chlorkohlensäureester, auch das Chlorkohlenoxyd mit dem Pyrazolon in Reaction zu bringen, blieb unerfüllt.

Bei Anwendung einer alkalischen Lösung des technischen Pyrazolons wurde dieses auch bei Ueberschuss an Alkali unverändert ausgefällt, entsprechend der Gleichung:

$$COCl_2 + 2C_{10}H_9N_2O . Na + H_2O = 2C_{10}H_{10}N_2O + 2NaCl + CO_2.$$

Auch beim Einleiten des Carbonylchlorides in die zum Siedepunkt der Lösungsmittel erhitzten Auflösungen von Pyrazolon in Eisessig und Benzol konnte keinerlei Einwirkung erzielt werden. Hingegen gelang eine solche beim Einleiten des Gases in geschmolzenes Pyrazolon, wobei Condensationsprodukte entstanden, die complicirter, als erwartet, waren.

Carbo-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon,

```
CH3 . C—C = C = C—C . CH3
      ||  |       |   ||
      N  CO      CO   N
       \ /         \ /
   N . C6H5     N . C6H5   .
```

Dieser Körper entsteht durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in auf 150°—180° erhitztes Pyrazolon neben dem weiter

unten beschriebenen. Die Schmelze färbt sich beim Einleiten allmählich dunkelroth und wird zähflüssig, was die Steigerung der Temperatur erheischt. Bei Anwendung von 30—35 Grm. Phenylmethylpyrazolon wurde ein lebhafter Gasstrom $3^1/_2$ bis 4 Stunden lang eingeleitet.

Das nach dem Erkalten zu einer glasigen Masse erstarrte Reactionsprodukt wird pulverisirt, mit verdünnter Säure zur Entfernung unveränderten Pyrazolons gewaschen und nach dem Trocknen entweder durch fractionirtes Lösen in absolutem Alkohol, fractionirtes Krystallisiren daraus, oder aber durch Digeriren desselben mit Alkoholdämpfen in zwei Körper geschieden. Bei ersterer oder letzterer Behandlungsweise hinterbleibt das Carbo-Bispyrazolon als der im Alkohol schwer lösliche Körper gleich in bedeutender Reinheit.

Analysen der bei 110° getrockneten Substanz.

1. 0,1280 Grm. Subst. gaben 18 Ccm. N bei 22° u. 755 Mm. Druck.
2. 0,1276 Grm. Subst. gaben 18,4 Ccm. N bei 23° u. 754 Mm. Druck.
3. 0,2020 Grm. Subst. gaben 28 Ccm. N bei 12° u. 730 Mm. Druck.
4. 0,1494 Grm. Subst. gaben 0,3848 Grm. CO_2 u. 0,0669 Grm. H_2O.
5. 0,1930 Grm. Subst. gaben 0,4981 Grm. CO_2 u. 0,0810 Grm. H_2O.
6. 0,1979 Grm. Subst. gaben 0,5115 Grm. CO_2 u. 0,0849 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.	6.
N	15,73	15,73	16,03	15,74 %	—	—	—
C	70,78	—	—	—	70,25	70,39	70,49 %
H	4,49	—	—	—	4,98	4,66	4,77 „.

Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Apparate.

0,1078 Grm. Subst. gaben bei 18,146 Grm. Eisessig 0,065° Depression.

	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_4O_2$:	Gefunden:
M	356	356.

In Folge der Schwerlöslichkeit der Substanz in Eisessig liess sich nur eine Bestimmung durchführen.

Molekulargewichtsbestimmung im Eyckman'schen Apparate.

1. 0,3517 Grm. Subst. gaben bei 10,3351 Grm. Phenol 0,642° Depression.
2. 0,5828 Grm. Subst. gaben bei 10,3351 Grm. Phenol 1,171° Depression.

	Gefunden: 1.	2.
M	397	361.

Durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, bildet das Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon seideglänzende,

weisse, verfilzte Nädelchen, die bei 235° schmelzen. Es ist unlöslich in verdünnten Mineralsäuren, Alkalien, überhaupt den meist gebrauchten Lösungsmitteln, schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig, besonders in Phenol. Im Vacuum ist es schwer, jedoch unzersetzt destillirbar.

Schon nach diesen physikalischen Eigenschaften giebt sich die Verbindung als ein Derivat des ihm überaus ähnlichen Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons[1]) zu erkennen, von dem es sich aber durch den Schmelzpunkt, seine Unlöslichkeit in wässrigen Alkalien und Säuren, sowie die Indifferenz gegen oxydirende Agentien scharf unterscheidet.

Dass das Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon immerhin noch etwas saure Eigenschaften hat, beweist, dass es sich in Alkohol schwerer löst als in alkoholischem Ammoniak.

Seine Bildung aus Phenylmethylpyrazolon ist unter Annahme des intermediären Entstehens von Carbonyl-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon verständlich, welchem durch die Wirkung des Chlorkohlenoxyds 1 Mol. Wasser entzogen wird.

```
                 CO —CH                      CO—CH
   C6H5 . N<      ||          C6H5 . N<      ||
                 NH—C . CH3                  N——C . CH3
           Cl                                |
   2 CO       +                  = 2HCl +    CO           + COCl2 =
           Cl                                |
                 NH—C . CH3                  N——C . CH3
   C6H5 . N<      ||          C6H5 . N<      ||
                 CO —CH                      CO—CH

                                CH3 . C══N
                                      |     >N . C6H5
                                      C—CO
                                      ||
          = 4HCl + CO2 +              C                  .[2])
                                      ||
                                      C—CO
                                      |     >N . C6H5
                                CH3 . C══N
```

Seine Bildung aus dem Aethylester der Phenylmethylpyrazoloncarbonsäure[3]) erklärt sich gleichfalls ungezwungen unter Zuhilfenahme des Carbonyl-Bis-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolons nach der Gleichung:

---

[1]) L. Knorr, Ann. Chem. 238, 167.

[2]) Vergl. Schlussbemerkung dieser Abhandlung S. 214.

[3]) Diese Abhandlung S. 190.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} CO-CH \\ \quad\ \ \| \\ N-C . CH_3 \\ | \\ CO . OC_2H_5 \end{array}\right. \\ \\ \quad\quad\ \ \begin{array}{l} CO . OC_2H_5 \\ | \end{array} \\ C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} N-C . CH_3 \\ \quad\ \ \| \\ CO-CH \end{array}\right. \end{array} = CO(OC_2H_5)_2 + \begin{array}{l} C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} CO-CH \\ \quad\ \ \| \\ N-C . CH_3 \\ | \\ CO \\ | \end{array}\right. \\ C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} N-C . CH_3 \\ \quad\ \ \| \\ CO-CH \end{array}\right. \end{array} ;$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} CO-CH \\ \quad\ \ \| \\ N-C . CH_3 \\ | \\ CO \\ | \end{array}\right. \\ C_6H_5 . N\left\langle\begin{array}{l} N-C . CH_3 \\ \quad\ \ \| \\ CO-CH \end{array}\right. \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH_3 . C{=}N \\ \quad\quad\ | \qquad\ \ \rangle N . C_6H_5 \\ \quad\quad\ C-CO \\ \quad\quad\ \| \\ \quad\quad\ C \\ \quad\quad\ \| \\ \quad\quad\ C-CO \\ \quad\quad\ | \qquad\ \ \rangle N . C_6H_5 \\ CH_3 . C{=}N \end{array} .$$

Da im Ester seinerseits eine Stickstoffbindung des Carboxäthyls vorliegt, würde für das Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon, nach dieser Bildung, falls dabei kein Bindungswechsel erfolgt, eine complicirte Atomverkettung angenommen werden müssen.

Wird das Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat unter Einschluss durch fünf Stunden auf 120° erhitzt, so erleidet es Spaltung. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser verdünnt und mit Salzsäure neutralisisirt, webei ein voluminöser Niederschlag fällt, der wohl die Pyrazolonreaction beim Erwärmen mit Salpetersäure und Uebersättigen mit Alkali zeigt, sich vom Phenylmethylpyrazolon aber durch seine Unlöslichkeit in Mineralsäuren unterscheidet, andrerseits kein Carbo-Bispyrazolon mehr enthält, da er sich in Alkohol völlig leicht löst. Er mag vielleicht das vorerwähnte Zwischenprodukt neben Phenylmethylpyrazolon darstellen.

Condensationsprodukt unbekannter Constitution.

Dasselbe ist das Hauptprodukt der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf geschmolzenes Pyrazolon.

Die alkoholische Mutterlauge vom Carbobispyrazolon setzt bei stärkerer Concentration grosse Mengen eines Produktes in traubenförmigen Bildungen ab, welches auch bei sehr oftmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol seine ziegelrothe Färbung in gleicher Intensität beibehält.

Eine Substanzprobe, durch dreimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt, ergab mit einem durch sechsmaliges Krystallisiren gewonnenen Analysenmateriale übereinstimmende Werthe bei der Stickstoff- und Kohlenwasserstoffbestimmung, weshalb der Körper als einheitlich betrachtet wurde.

Analysen, der bei 110° getrockneten Verbindung.

1. 0,1469 Grm. Subst. gaben 22,1 Ccm. N bei 23° u. 752 Mm. Druck.
2. 0,1748 Grm. Subst. gaben 25,5 Ccm. N bei 12° u. 752 Mm. Druck.
3. 0,1641 Grm. Subst. gaben 24,2 Ccm. N bei 13,5° u. 747 Mm. Druck.
4. 0,2119 Grm. Subst. gaben 0,5602 Grm. CO_2 u. 0,0988 Grm. H_2O.
5. 0,2229 Grm. Subst. gaben 0,5903 Grm. OO_2 u. 0,1012 Grm. H_2O.
6. 0,1495 Grm. Subst. gaben 0,3967 Grm. CO_2 u. 0,0700 Grm. H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
N	16,68	17,08	17,02 %	—	—	—
C	—	—	—	72,10	72,23	72,38 %
H	—	—	—	5,18	5,05	5,20 „.

Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Apparate.

1. 0,2177 Grm. Substanz gaben bei 18,5033 Grm. Eisessig 0,0953° Depression.

2. 0,5318 Grm. Substanz gaben bei 18,5033 Grm. Eisessig 0,2063° Depression.

Gefunden:

	1	2.
M	482	543.

Auch hier konnten in Folge der Schwerlöslichkeit der Substanz in Eisessig nur zwei Bestimmungen ausgeführt werden.

Diese Verbindung ist chlorfrei und schmilzt noch nicht bei 280°; sie ist wenig löslich in Aether, leichter in heissem Alkohol, Eisessig, Phenol und conc. Salzsäure und wird aus diesen Lösungen beim Verdünnen mit Wasser abgeschieden. Andrerseits ist der Körper leicht löslich in Alkalien und wird daraus durch Neutralisation gefällt.

Erst bei 10stündigem Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 220° erleidet er Spaltung. Die rothe Farbe des Körpes ist dann verschwunden. Beim Oeffnen des Einschlussrohres war kein Gasdruck vorhanden. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser aufgenommen und von ungelösten Bestandtheilen abfiltrirt. Wird

dieses Filtrat mit Ammoniak neutralisirt, so fällt ein flockiger Niederschlag, der die Pyrazolonreaction mit Salpetersäure und Alkali nicht zeigt.

Wird das vorliegende Condensationsprodukt in Eisessiglösung mit Zinkstaub reducirt, so verliert es gleichfalls seine rothe Farbe vollständig. Aus der Lösung kann mit Wasser ein weisser Körper von saurem und basischem Charakter gefällt werden, der nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 240° noch nicht schmilzt.

Einwirkung von Chloressigsäure und Chloressigester auf das Phenylmethylpyrazolon.

1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure,

$$\begin{array}{l} HO_2C\,.\,CH_2\,.\,CH{-}CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \diagdown N\,.\,C_6H_5. \\ \qquad\quad CH_3\,.\,C{=\!=}N \diagup \end{array}$$

L. Knorr und Blank[1]) erhielten diese Säure durch Vermischen von zwei Theilen Acetbernsteinsäurediäthylester mit einem Theil Phenylhydrazin, wobei zunächst der Phenylizinacetbernsteinsäureester entsteht, welcher beim Erhitzen auf 150° 1 Mol. Alkohol verliert und in den Ester obiger Säure übergeht. Der Ester seinerseits mit 10 procent. Schwefelsäure verseift, führt zur freien Säure. Seine Bildung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad OC_2H_5\,CO{-}CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5\,.\,NH \quad + \quad | \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad NH_2 + OC\,.\,CH_3 \end{array} = C_6H_5N\begin{array}{l} \diagup CO{-}CH\,.\,CH_2\,.\,CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ \diagdown N{=\!=}C\,.\,CH_3 \end{array}$$

$$+ H_2O + C_2H_6O.$$

Die Constitution der Säure wird durch diese Bildungsweise bewiesen; sie wird noch des Weiteren damit begründet, dass diese Acetsäure durch Kohlensäureverlust in das 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon übergeht.[2])

Zum Natriumsalz derselben Säure gelangt man durch 25

---

[1]) Ber. 17, 2051. — Ann. Chem. 238, 163.

[2]) Ann. Chem. 238, 165.

bis 30 Minuten langes Kochen von in wässrigem Alkali gelösten Pyrazolon mit der äquivalenten Menge monochloressigsaurem Natrium nach folgender einfachen Umsetzung:

$$\begin{array}{l} Na\,.\,CH{-}CO \\ \quad | \qquad\quad \rangle N\,.\,C_6H_5 + CH_2ClCO_2Na = \\ CH_3\,.\,C{=}N \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CO_2Na\,.\,CH_2\,.\,CH{-}CO \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \rangle N\,.\,C_6H_5 + NaCl. \\ \qquad\qquad CH_3C{=}N \end{array}$$

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit kann derselben durch wiederholtes Ausschütteln mit alkoholfreiem Chloroform unverändert gebliebenes Pyrazolon entzogen werden. Die vom Chloroform auf dem Wasserbade befreite wässrige Lösung wird mit Eisessig versetzt, und fällt hierbei die freie Säure als flockiger Niederschlag aus.

Die so erhaltene exsiccatortrockne Verbindung spaltet bei 110°—115° Wasser ab.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle wird die Säure in schönen weissen Nadeln gewonnen.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von monochloressigsaurem Natrium wird die Ausbeute an Säure verschlechtert

Analysen der bei 110° getrockneten Verbindung.

0,1708 Grm. Subst. gaben 17,25 Ccm. N bei 5° u. 759 Mm. Druck.

0,2055 Grm. Subst. gaben 0,4700 Grm. CO_2 u. 0,1035 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:	Gefunden:
N	12,06	12,33 %
C	62,07	62,38 „
H	5,17	5,59 „.

Die 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure schmilzt bei 178° und spaltet um 200° Kohlensäure ab; sie ist leicht löslich in kochendem Wasser, schwer löslich in Säuren, Benzol und Chloroform, unlöslich in Aether und Ligroïn.

Das Natriumsalz der Säure konnte aus derselben mit der berechneten Menge Natriumäthylat aus Alkohol in schneeweissen Nadelbüscheln krystallisirt erhalten werden.

Indes das Verhalten des technischen Pyrazolons gegen die Chlorkohlensäureester, sowie gegen das Benzoylchlorid in alka-

lischer Lösung eine Stickstoffbindung des Metalls als wahrscheinlich erscheinen lassen, treten im Verhalten gegen Chloressigsäure völlig andere Beziehungen hervor, die sich auch bei Anwendung des Esters dieser Säure wiederholen.

Das interessante Auftreten zweier isomerer Acetsäuren beim 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon[1]) wurde hier unter analog gegebenen Reactionsbedingungen nicht beobachtet, auch in der Kälte entstand nur die eine in Aether unlösliche Säure vom Schmelzp. 178°.

Die Bildungsweise jener beiden isomeren Säuren, von denen die stabile ein richtiges Analogon in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeitseigenschaften mit der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure bildet, spricht dafür, dass auch deren Entstehen das intermediäre Auftreten einer labilen Form vorausgeht. Unter dieser Annahme ist das Verhalten des Phenylmethylpyrazolons in alkalischer Lösung gegen die Chloressigsäure in Analogie gestellt mit demjenigen gegen die Chlorkohlensäureester, gegen Benzoylchlorid, Acetylchlorid etc.

Die glatte und einheitlich verlaufende Reaction, welche das Phenylmethylpyrazolon in wässrig alkalischer Lösung mit den Chlorkohlensäureestern eingeht, war auf den Chloressigester nicht übertragbar.

Das mit der berechneten Menge wässriger Natronlauge zur Lösung gebrachte Pyrazolon wird durch Schütteln mit 1 Mol. Chloressigester in der Kälte nach einiger Zeit unverändert ausgefällt.

Bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Pyrazolon bei Gegenwart von Natriumäthylat entstand auch bei Kühlung ein dermassen verharztes Produkt, dass von seiner weiteren Aufarbeitung abgesehen wurde. In gleich complicirter Weise verläuft die Reaction beim Verschmelzen von Pyrazolon mit Chloressigsäure.

Eine Einwirkung des Chloressigsäureesters auf das Pyrazolon konnte auch unter Ausschluss von Alkali in Benzollösung bei mehrfach variirten Temperaturen nicht erzielt werden. Gegen 200° trat bereits Zersetzung des Chloressigesters ein.

---

[1]) Diese Abhandlung S. 211—213.

Ergänzend zu diesen Beobachtungen sei auf die im D.R.P. Nr. 84142 angeführte Bildung einer 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazoloxyessigsäure hingewiesen.

Kohlensäureabspaltung aus der 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon-4-acetsäure.

1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon,

$$\begin{array}{l} CH_3 . CH—CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad \rangle N . C_6H_5. \\ CH_3 . C==N \end{array}$$

Wie bereits L. Knorr[1]) berichtet, entsteht dieses Pyrazolon durch Kohlensäureabspaltung aus obiger Acetsäure.

Der Versuch wurde mit der nach geschilderter Methode gewonnenen Säure wiederholt, wobei die Kohlensäureabspaltung im Vacuum vorgenommen wurde. Dabei schmilzt die Substanz bereits unter Kohlensäureverlust, und findet bei 250° (Temperatur im Oelbade gemessen) ein allmähliches Abdestilliren der Spaltungsprodukte statt. Das zu einem honiggelben Harze erstarrte Destillat wird krystallinisch beim Verreiben mit Aether, und ist nach dem Umkrystallisiren aus Benzol durch den Schmelzp. von 130° und seine sonstigen Eigenschaften leicht als identisch mit dem Knorr'schen Produkte zu erkennen.

Die ätherische Aufnahme des Destillates hinterlässt nach Abdunsten des Aethers ein Oel, das auch nicht spurenweise mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Auch auf Zusatz von Aetznatron zum wässrigen Destillate konnte keinerlei Oel ausgesalzen werden. Andererseits lässt sich in einem wässrigen Auszuge des 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolons Antipyrin durch die gegebenen Reactionen nicht nachweisen. Da das Spaltungsprodukt in Alkohol vollkommen löslich war, so ist es auch frei von Bisphenylmethylpyrazolon und Carbo-Bisphenylmethylpyrazolon.

Danach ist das 1-Phenyl-3, 4-dimethyl-5-pyrazolon, abgesehen von Produkten tiefergehender Zersetzung, das einzige Spaltungsprodukt der vorliegenden Acetsäure.

---

[1]) Ann. Chem. 238, 165.

Einwirkung von Benzoylchlorid und verwandter Verbindungen auf das Phenylmethylpyrazolon.

1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon[1]),

```
          CH—CO
          ‖     \
          ‖      N . C6H5    .
          ‖     /
CH3 . C————N . CO . C6H5
```

Wie bereits von Nef[2]) mitgetheilt ist, verläuft die Benzoylirung des technischen Pyrazolons glatt und ohne Nebenprodukte nach der Methode von Schotten-Baumann.

Der hiernach entstehende Körper zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 76°, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Analysen:

0,1828 Grm. Subst. gaben 16,3 Ccm. N bei 21° u. 754 Mm. Druck.

0,1768 Grm. Subst. gaben 0,4726 Grm. CO_2 u. 0,0865 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,07	10,04 %
C	73,39	73,11 „
H	5,04	5,45 „.

Die Bildung derselben Benzoylverbindung gelingt auch glatt ohne Anwendung von Alkali durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen einer Benzolauflösung von Phenylmethylpyrazolon mit Benzoylchlorid auf 120°. Die vom ausgeschiedenen salzsauren Pyrazolon befreite Benzollösung lässt bei geeigneter Concentration Krystalle ausfallen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 76° zeigen und einer Analyse unterzogen, den richtigen Stickstoffgehalt aufweisen.

Analyse:

0,1530 Grm. Subst. gaben 13,8 Ccm. N bei 22° u. 748 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$:	Gefunden:
N	10,07	10,00 %.

Auch nach der von A. Deninger[3]) gegebenen Benzoylirungsmethode lässt sich das technische Pyrazolon in obige Verbindung überführen. Dazu wurde das Pyrazolon in Pyridin gelöst, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt, und

---

[1]) Die über diese Verbindung angeführten Daten wurden ohne Kenntniss der Nef'schen Arbeit aufgestellt.

[2]) Ann. Chem. 266, 125.

[3]) Ber. 28, 1322.

zur Beendigung der Reaction kurze Zeit erwärmt. Beim Eingiessen der Pyridinlösung in Wasser fällt die Benzoylverbindung ölig aus, wird durch wiederholtes Waschen vom Pyridin befreit, mit Aether gesammelt und krystallisirt.

Die Verseifung des benzoylirten Pyrazolons erfolgt schwerer als bei den Carbonsäureestern, sie gelingt nicht durch längeres Kochen mit wässrigen Alkalien oder Säuren, wohl aber bei gelindem Erwärmen mit einer alkoholischen Natriumäthylatlösung. Dabei erfolgt Bildung von benzoësaurem Natrium, indes dem eingedunsteten Rückstande mit Chloroform Pyrazolon entzogen werden kann.

Eine Abspaltung der Benzoylgruppe aus der Verbindung ist auch mit alkoholischem Ammoniak bei 100° möglich, wobei Pyrazolon, Benzamid und Benzoësäureester auftreten. Das Benzamid wurde dem eingedunsteten Rohrinhalte durch trocknen Aether entzogen, aus Wasser krystallisirt und durch seinen Schmelzpunkt sowie das Auftreten von Ammoniak beim Kochen mit Alkali erkannt.

In ihren Bildungsweisen und Eigenschaften entspricht diese Benzoylverbindung vollkommen den mit den Chlorkohlensäureestern aus Pyrazolon erhaltenen Produkten. Immer entstehen einheitliche und sowohl unter Heranziehung von Alkali als bei Ausschluss desselben völlig identische Produkte in bedeutender Ausbeute.

Die im Knorr'schen Laboratorium von Rabe[1]) neuerdings durchgeführten genauen Untersuchungen über die Constitution der beiden isomeren Nef'schen Benzoylphenylmethylpyrazolone lassen es ausser Zweifel erscheinen, dass der Verbindung vom Schmelzp. 76° die Stickstoffbindung des Benzoyls zukommt.[2])

Nicht interesselos ist das Verhalten des 1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolons gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin, wobei eine Hydrazon-, resp. Oximbildung erwartet wurde, indes ein doppelter Austausch des Benzoylrestes gegen Wasserstoff unter Bildung von Pyrazolon und Benzoylphenylhydrazin, resp. Benzoësäure und Pyrazolon erfolgte.

---

[1]) Ber. 28, 705.

[2]) Nach einer gütigen Privatmittheilung von Hrn. Prof. Dr. Roser addirt die letztere Verbindung Jodmethyl, wonach in ihr doch wohl die Sauerstoffbindung für Benzoyl anzunehmen ist.

1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon und Phenylhydrazin.

Molekulare Mengen beider Substanzen wurden in Aether gelöst und zusammen auf dem Wasserbade kurze Zeit unter Rückfluss erwärmt. Alsbald erfolgte die Ausscheidung eines weissen Produktes, das nach dem Waschen mit Aether und wiederholtem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol der Analyse unterzogen wurde.

Analyse:

0,1753 Grm. Subst. gaben 21,1 Ccm. N bei 22° u. 760 Mm. Druck.
0,2053 Grm. Subst. gaben 0,5529 Grm. CO_2 u. 0,1079 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
N	13,21	13,56 %
C	73,59	73,45 „
H	5,66	5,84 „.

Sowohl durch die analytischen Ergebnisse wie durch den Schmelzp. von 168° und ihre Löslichkeitseigenschaften charakterisirt sich die Substanz als das von E. Fischer beschriebene Benzoylphenylhydrazin[1]); so reducirt es frisch bereitetes gelbes Quecksilberoxyd, ist in warmer Kalilauge löslich und daraus mit Säuren fällbar.

In der alkoholischen Mutterlauge des Benzoylphenylhydrazins findet sich Phenylmethylpyrazolon, das durch die üblichen Reactionen erkannt wurde; so giebt es beispielsweise mit Salpetersäure erwärmt und mit Alkali übersättigt die blutrothe Färbung.

1-Phenyl-2-benzoyl-3-methyl-5-pyrazolon und Hydroxylamin.

Berechnete Mengen beider Körper wurden in wässrig-alkoholischer Lösung 15 bis 20 Minuten lang unter Rückfluss erwärmt, nachdem vorher das zur Verfügung stehende salzsaure Hydroxylamin mit Alkali neutralisirt ward. Bei geringem Ueberschusse von Alkali tritt eine intensive purpurrothe Färbung der Flüssigkeit ein, die beim Ansäuern wieder verschwindet.

Die erhaltene Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf bei einigem Stehen ein flockiger Pyrazolonausfall kam, während in der Flüssigkeit gleichzeitig Benzoësäure nachweisbar war.

---

1) Ann. Chem. **190**, 125.

1-Phenyl-2-phenylsulfon-3-methyl-5-pyrazolon,

$$\begin{array}{l} CH-CO \\ \| \quad \quad \rangle N \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot C—N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Es war vorauszusehen, dass Benzolsulfonchlorid mit dem technischen Pyrazolon in gleich einfacher Weise, wie das Benzoylchlorid, in Reaction zu bringen sei. Der Versuch hat die Erwartung bestätigt.

Die Einwirkung des Benzolsulfonchlorides auf die wässrig-alkalische Pyrazolonlösung erfolgt bei häufigem Schütteln bereits in der Kälte. Die sich dabei abscheidenden festen Bestandtheile werden schliesslich mit Aether gesammelt und wiederholt aus Benzol umkrystallisirt.

Analysen:

0,1902 Grm. Subst. gaben 14,7 Ccm. N bei 15° u. 762 Mm. Druck.
0,2037 Grm. Subst. gaben 0,4582 Grm. CO_2 u. 0,0962 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O \cdot SO_2$:	Gefunden:
N	8,92	9,03 %
C	61,14	61,35 „
H	4,46	5,25 „ .

Das 1-Phenyl-2-phenylsulfon-3-methyl-5-pyrazolon erscheint aus Benzol in gut ausgebildeten Krystallen von 91°—92° Schmelzpunkt. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, hingegen unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon,

$$\begin{array}{l} CH-CO \\ \| \quad \quad \rangle N \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot C—N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}.$$

Die Darstellung dieses Derivates gelingt ebenfalls einheitlich nach der des öfteren beschriebenen Methode aus Pyrazolon in wässrig-alkalischer Lösung mit Benzylchlorid, und erscheint die Umsetzung in der Kälte nach drei Tagen beendigt. Das erstarrte Reactionsprodukt wird auf Thontellern getrocknet und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Analysen:

0,1795 Grm. Subst. gaben 16,9 Ccm. N bei 17° u. 740 Mm. Druck.
0,2425 Grm. Subst. gaben 0,6863 Grm. CO_2 u. 0,1331 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
N	10,61	10,58 %.
C	77,27	77,18 „
H	6,06	6,10 „.

Das 1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrazolon krystallisirt aus wässrigem Alkohol in Nadeln von 134°—136° Schmelzp. und ist in Bezug auf Löslichkeitseigenschaften dem technischen Pyrazolon selbst ungemein ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch den Mangel basischer und saurer Eigenschaften.

Kochen mit wässrigem Bleinitrat führt eine Abspaltung der Benzylgruppe nicht herbei.

L. Knorr hatte in jener Verbindung, welche er durch Reduction des 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyliden-5-pyrazolons in Eisessig mit Zinkstaub erhielt, das Benzylphenylmethylpyrazolon mit Kohlenstoffbindung vermuthet.[1]) Zur Darlegung der Isomerie desselben mit der oben beschriebenen Benzylverbindung wurde das Knorr'sche Produkt isolirt und analysirt.

Die mit Wasser aus Eisessig gefällte Verbindung lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen, auch führt ein Lösen derselben in Alkali, Ausschütteln der Lösung mit Aether und Fällen mit Säure zum Ziele.

Analysen:

1. 0,2223 Grm. Subst. gaben 24,85 Ccm. N bei 22° u. 752,5 Mm. Druck.
2. 0,1773 Grm. Subst. gaben 19,7 Ccm. N bei 22,5° u. 750,5 Mm. Druck.
3. 0,2449 Grm. Subst. gaben 0,6515 Grm. CO_2 u. 0,1332 Grm. H_2O.
4. 0,2180 Grm. Subst. gaben 0,5789 Grm. CO_2 u. 0,1161 Grm. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:			
	$C_{21}H_{20}N_2O_2$:	1.	2.	3.	4.
N	12,14	12,45	12,33 %	—	—
C	72,83	—	—	72,55	72,42 %
H	5,78	—	—	6,04	5,92 „.

Molekulargewichtsbestimmung im Eyckman'schen Apparate.

1. 0,2485 Grm. Subst. gaben bei 11,5042 Grm. Phenol 0,5° Depression.
2. 0,4579 Grm. Subst. gaben bei 11,5042 Grm. Phenol 0,93° Depression.

	Berechnet für	Gefunden:	
	$C_{21}H_{20}N_2O_2$:	1.	2.
M	346	324	320.

Diese analytischen Ergebnisse beweisen, dass in der Substanz die vermuthete Benzylverbindung nicht vorliegt, vielmehr

[1]) Ann. Chem. 238, 180.

stimmen die Werthe ziemlich auf einen Körper mit ungerader Stickstoffzahl, wonach eine Aufspaltung des Pyrazolonkernes erfolgt sein müsste. Anilin oder Ammoniak konnten jedoch in der Reductionsflüssigkeit nicht nachgewiesen werden.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkalien, unlöslich in Wasser und Mineralsäuren, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 157°.

1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolon,

```
                CH—CO
                ‖     \
                ‖      >N . C6H5 .
                ‖     /
     CH3 . C——N . CO . CH3
```

Diese Acetylverbindung ist unter Anwendung einer Benzolauflösung von Phenylmethylpyrazolon mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid leicht gewinnbar. Ihre Bildung erfolgt bei zweistündigem Erwärmen des Ansatzes auf dem Wasserbade.

Die vom ausgeschiedenen Pyrazolonhydrochlorat filtrirte Benzollösung wird zur Entfernung des Benzols und freien Acetylchlorides einige Zeit erwärmt, das zurückbleibende Oel unter vermindertem Drucke fractionirt.

Analysen:

0,1947 Grm. Subst. gaben 21 Ccm. N bei 12° u. 769 Mm. Druck.
0,2363 Grm. Subst. gaben 0,5785 Grm. CO_2 u. 0,1185 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_2$:	Gefunden:
N	12,96	12,92 %
C	66,66	66,77 „
H	5,55	5,57 „.

Das 1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolon stellt ein schwach gelb gefärbtes Oel dar, welches bei 10 Mm. Druck um 200° siedet. Es ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, dagegen löslich in den sonst gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Auch diese Acetylverbindung des technischen Pyrazolons zeigt eine leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe durch verseifende Agentien unter Rückbildung des ihr zu Grunde liegenden Pyrazolons, beispielsweise schon durch längere Einwirkung von mässig concentrirter Natronlauge bei Zimmertemperatur.

Behufs Gewinnung einer Diacetylverbindung wurde das

1-Phenyl-2-acetyl-3-methyl-5-pyrazolon mit $1^1/_2$ Mol. Acetylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dieser Zeit war der Rohrinhalt schwach verfärbt, und zeigte sich weder eine Ausscheidung von salzsaurem Pyrazolon, noch ein Druck beim Oeffnen, doch erstarrte er alsbald im Kältegemisch zu einer weissen krystallinischen Masse. Da dieselbe, auf Thonteller gestrichen, Acetylchlorid ausstösst und gleichzeitig zerfliesst, wurde sie für ein unbeständiges Additionsprodukt gehalten. Nach monatelangem Aufbewahren unter Petroläther verfärbte sich diese Substanz stark, zeigte ihre Unbeständigkeit an der Luft aber nicht mehr, indem sie sich vollständig in salzsaures Pyrazolon verwandelt hatte. Durch Waschen mit Benzol konnte dasselbe leicht gereinigt werden, war in diesem Zustande vollkommen und leicht wasserlöslich. Mit Ammoniakflüssigkeit zur Neutralisation verrieben, fällt Pyrazolon, das durch seinen Schmelzpunkt, seine Eigenschaften und Reactionen leicht identificirbar war.

Das interessante Verhalten, welches die Carbon- und Acetsäuren des technischen Pyrazolons darboten, liess eine Ausdehnung der betreffenden Reactionen auch auf andere Pyrazolone wünschenswerth erscheinen.

Derivate des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons.[1])

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester,

$$\begin{array}{l} CH_3 . C-CO \\ \quad\quad \| \quad\quad \rangle N . C_6H_5 . \\ CH_3 . C-N . CO_2CH_3 \end{array}$$

Das nach Knorr's Vorschrift bereitete Pyrazolon wird in Alkali gelöst und mit der berechneten Menge chlorkohlensaurem Methyl in der Kälte geschüttelt. Das ölige Reactionsprodukt wird mit Wasser gewaschen, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Calciumoxyd getrocknet. Bei langsamem Verdunsten und schliesslich kurzem Erwärmen auf

---

[1]) Es sei auf einige Fehler bezüglich des Schmelzpunktes dieser Verbindung in der Original-Literatur hingewiesen.

Ber. 17, 2050 ist der Schmelzp. richtig mit 127°—132° angegeben.
Ann. Chem. 238, 162 und Ber. 28, 713 fälschlich mit 117° und 115°—120°.

dem Dampfbade wird die Lösung von Aether befreit. Da eine weitere Reinigungsmethode des Oeles nicht auffindbar war, so wurde es in diesem Zustande einer Stickstoffbestimmung unterzogen, und gab bei vollkommener Reinheit des Ausgangsmateriales stimmende Werthe.

Analyse:

0,1790 Grm. Subst. gaben 17,3 Ccm. N bei 9° u. 766 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	11,38	11,71 %.

Der 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-carbonsäuremethylester ist ein auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirendes Oel, welches bei starker Abkühlung erstarrt und löslich ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, Alkalien und Säuren.

Kochen mit säure- oder ammoniakhaltigem Wasser führt eine Abspaltung von Carboxymethyl unter Rückbildung des ursprünglichen Pyrazolons herbei.

Kohlensäureabspaltung aus dem 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5pyrazolon-2-carbonsäuremethylester.

Wird der Ester für sich unter gewöhnlichem oder vermindertem Drucke erhitzt, so verliert er Kohlensäure unter Bildung von 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-methoxypyrazol neben 1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon.

Wird die Kohlensäureabspaltung im Vacuum (Druck circa 25 Mm.) vorgenommen, so findet die Gasentwicklung lebhaft um 180° statt; bei 210° tritt bereits ein Ueberdestilliren der Spaltungsprodukte ein.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-methoxypyrazol,

$CH_3 . C=C . OCH_3$

$\quad | \qquad > N . C_6H_5 .$

$CH_3 . C=N$

Aus dem Destillate wird das Methoxypyrazol mit Wasserdämpfen abgeblasen, wobei es leicht übergeht, hierauf mit Aether gesammelt und zur weiteren Reinigung nach dem Trocknen und Verjagen des Aethers im Vacuum destillirt.

Analyse:

0,2166 Grm. Subst. gaben 26,05 Ccm. N bei 11° u. 744 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
N	13,86	14,00 %.

Sowohl durch dieses analytische Ergebniss als die sonstigen Eigenschaften konnte diese Verbindung als mit dem von Knorr[1]) beschriebenen 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-methoxypyrazol identisch erkannt werden. Dennoch ist ein scharfes Kriterium, ob das so gewonnene Methoxypyrazol als völlig frei von etwa vorhandenem 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethyl-5-pyrazolon[2]) zu betrachten sei, in Folge der Gleichheit aller bekannten Eigenschaften der beiden Körper nicht aufstellbar. Da lediglich ein Unterschied in den Schmelz- und Siedepunkten dieser Substanzen vorliegt und einerseits das gewonnene Methoxypyrazol auch bei langem Verweilen seiner Auflösungen im Kältegemisch keinerlei krystallinische Ausscheidungen aufwies, andererseits bei der Destillation innerhalb enger Temperaturgrenzen überging, wurde die Verbindung als einheitlich betrachtet.

1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon.
(Methylantipyrin.)

$$\begin{array}{l} CH_3 . C{-}CO \\ \quad\;\; \| \qquad \rangle N . C_6H_5 . \\ CH_3 . C{-}N . CH_3 \end{array}$$

Dieser Körper entsteht in verschwindender Ausbeute bei der Kohlensäureabspaltung des Esters. Er ist einerseits im ursprünglichen Destillationsrückstande, andererseits in jener wässrigen Lösung vorhanden, woraus das Methoxyphenyldimethylpyrazol mit Dampf abgetrieben wurde. Seine Gewinnung gelingt durch Ausziehen der Destillationsrückstände mit Wasser und Eindunsten der wässrigen Lösungen, wobei er ölig hinterbleibt.

Im Kältegemisch erstarrt er krystallinisch beim Verreiben mit trockenem Aether und zeigt nach öfterem Waschen damit angenähert den Schmelzpunkt 82°. Seine wässrigen Lösungen zeigen die Eisenchloridreaction. Mit erwärmter Pikrinsäurelösung fällt daraus das ölige Pikrat, das beim Abkühlen und Verreiben mit Alkohol krystallinisch wird und den Schmelzpunkt 94° aufweist.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure,

$$\begin{array}{l} CH_3 . C{-}CO \\ \quad\;\; \| \qquad \rangle N . C_6H_5 + H_2O. \\ CH_3 . C{-}N . CH_2 . CO_2H \end{array}$$

Zur Gewinnung dieser Säure werden molekulare Mengen einer alkalischen Llösung von Phenyldimethylpyrazolon mit chlor-

---

[1]) Ber. 28, 713.
[2]) Ann. Chem. 238, 165.

essigsaurem Natrium 1 bis höchstens 2 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit kann derselben durch Ausschütteln mit alkoholfreiem Chloroform unverändertes Pyrazolon entzogen werden, welches nach dem Abdunsten des Chloroforms und Verreiben mit Aether fest wird und leicht identificirbar ist.

Die vom Pyrazolon zum Theil befreite Flüssigkeit wird unter Umrühren mit Eisessig versetzt, solange dadurch noch deutliche Fällung eintritt. Das dabei ölig fallende Pyrazolon erstarrt nach einigem Stehen und Reiben mit dem Glasstab.

Der entstandene Niederschlag wird nach einiger Zeit abgesaugt und das Filtrat davon mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, oder es wird Salzsäuregas eingeleitet, bis die anfänglich erfolgte Fällung eben wieder verschwindet. Nach wenigen Minuten erfolgt nunmehr der Ausfall eines rein weissen, feinkörnigen Niederschlages, der durch Kratzen an den Gefässwandungen leicht hervorgerufen und durch mehrstündiges Stehen an kühlem Orte beendigt wird.

Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag wird mit Aether ausgekocht; dabei geht die Hauptmenge in Lösung, indes die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-acetsäure als im Aether unlöslich hinterbleibt.

Die ätherische Aufnahme hinterlässt bei langsamem Verdunsten des Aethers die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure in prächtig ausgebildeten Krystallen von hoher Reinheit. Dem vorher ausgefällten Pyrazolon kann mit Aether noch etwas mitgefällte Säure entzogen werden.

Analyse der aus Aether umkrystallisirten, exsiccatortrocknen Verbindung.

1. 0,1827 Grm. Subst. gaben 16,3 Ccm. N bei 12,5° u. 765,5 Mm. Druck.
2. 0,2268 Grm. Subst. gaben 20,3 Ccm. N bei 13° u. 765,5 Mm. Druck.
3. 0,2214 Grm. Subst. gaben 0,4788 Grm. CO_2 u. 0,1231 Grm. H_2O.
4. 0,1854 Grm. Subst. gaben 0,4010 Grm. CO_2 u. 0,1019 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3 . 1H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
N	10,61	10,63	10,60 %	—	—
C	59,09	—	—	58,98	58,99 %
H	6,06	—	—	6,18	6,11 „.

Die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure schmilzt bei 102° und verliert um 115° ihr Krystallwasser. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, etwas schwerer in kochendem Wasser, daraus in schönen, weissen Nadeln beim Erkalten krystallisirend. Sie ist als Säure leicht löslich in kohlensauren Alkalien und daraus mit starken Säuren fällbar. Kochen mit Natronlauge führt eine Umlagerung in die isomere Säure nicht herbei, daher aus der Entstehungsweise beider Säuren hervorzugehen scheint, dass eine solche durch das chloressigsaure oder nascirende oxyessigsaure Natrium hervorgerufen wird.

Einerseits ihre Analogie in Bezug auf Entstehen bei niederer Temperatur mit vorausgehend beschriebenen Verbindungen, andererseits ihre Löslichkeit in Aether und das bevorzugte Krystallisationsvermögen, welches besonders den Pyrazolonderivaten der Iminform eigenthümlich ist, spricht für eine Stickstoffbindung des Essigsäurerestes in dieser Acetsäure.

Kohlensäureabspaltung aus der 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure.

Auffallend bei dieser Säure ist ihre Beständigkeit beim Erhitzen. Unter 10 Mm. Druck und einer Oelbadtemperatur von 200° destillirt sie unzersetzt über. Wird das Destillat mit trockenem Aether aufgenommen, so krystallisirt die Säure mit einem Schmelzpunkte um 95° unverändert aus. Methylantipyrin lässt sich in einem wässrigen Auszuge durch die Eisenchloridreaction nicht spurenweise erkennen.

Wird das Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke vorgenommen, so verliert die Säure Kohlensäure und destillirt gleichzeitig ein charakteristisch riechendes Oel ab, welches zum kleinen Theil mit Wasserdämpfen flüchtig ist und, soweit erkennbar, ein tieferes Zersetzungsprodukt vorstellt.

1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-acetsäure,

```
              CH₂ . CO₂H
               |
      CH₃ . C—CO
            |      \
            |       >N . C₆H₅.
            |      /
      CH₃ . C=N
```

Bei der Darstellung dieser Säure wird genau ebenso verfahren, wie für die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-2-acetsäure angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass der Ansatz 25—30 Minuten im Kochen unter Rückfluss belassen wird.

Unter diesen Umständen entsteht ausschliesslich die 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolon-4-acetsäure und keine Spur der isomeren Säure von 102° Schmelzpunkt.

Auch ihre Isolirung erfolgt nach angegebener Vorschrift. Da sie in Aether unlöslich ist, wird sie zweckmässig aus kochendem Wasser, worin sie sich schwerer löst als ihr Isomeres, umkrystallisirt.

Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung.

0,1619 Grm. Subst. gaben 15,6 Ccm. N bei 11° u. 766,5 Mm. Druck.
0,2650 Grm. Subst. gaben 0,6132 Grm. CO_2 u. 0,1373 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
N	11,38	11,55 %
C	63,41	63,11 „
H	5,69	5,76 „.

Diese Säure bildet in Bezug auf Schmelzpunkt: 190° und Löslichkeitseigenschaften das richtige Homologe der S. 198 beschriebenen Acetsäure des technischen Pyrazolons.

Sie verliert beim Schmelzpunkte bereits Kohlensäure, doch war es auch bei Anwendung des Vacuums nicht möglich, die tiefgehende Zersetzung, welche sie gleichzeitig erleidet, hintanzuhalten. Bis zu einer oberhalb des Siedepunktes vom Quecksilber liegenden Temperatur destillirte aus dem zähflüssigen, verkohlten Rückstande nichts ab.

Alle Versuche, den Carbonsäureester des 1,3-Diphenyl-5-pyrazolons in gleicher Weise wie jenen des technischen Pyrazolons und des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons darzustellen, verliefen negativ. Sowohl bei Gegenwart von Alkali in wässriger und alkoholischer Lösung, als auch bei Ausschluss desselben in Benzollösung blieb dieses Pyrazolon vom Chlorkohlensäureester unangegriffen.

Schlussbemerkung.

Beim Rückblicke auf die dargelegten Beobachtungen treten folgende Thatsachen entgegen:

Die Einwirkung der Chlorkohlensäureester, des Benzoyl-, Benzolsulfon-, Benzyl- und Acetylchlorides auf das technische Pyrazolon führt auch unter variirten Versuchsbedingungen zu einheitlichen Derivaten der Iminform. Die verwendeten Methoden lassen sich auf die Darstellung analoger Abkömmlinge des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons übertragen. Die gewonnenen Produkte zeigen eine mehr oder weniger leichte Abspaltbarkeit der eingeführten Gruppe durch verseifende Agentien.

Andererseits zeigt sich in der Reihe des 1-Phenyl-3,4-dimethyl-5-pyrazolons die Fähigkeit einer directen Wanderung des eingeführten Essigsäurerestes vom Stickstoff nach dem Kohlenstoff, vermuthlich unter dem Einflusse von Chloressigsäure, analog der Knorr'schen Beobachtung[1]), dass Methylantipyrin, mit Jodmethyl erhitzt, unter Wanderung der Methylgruppe vom Stickstoff nach dem Kohlenstoff zu dem 1-Phenyl-3-methyl-4-dimethyl-5-pyrazolon führt.

Wird die Annahme gemacht, dass eine gleiche intermediäre Stickstoffbindung der eingeführten Gruppe auch beim 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon möglich sei, so ist damit dessen Verhalten gegen die Chloressigsäure und das Chlorkohlenoxyd analog erkannt mit demjenigen gegen die Chlorkohlensäureester, Benzoylchlorid, Acetylchlorid etc. Im letzteren Falle würde beispielsweise der Bildung von Carbobispyrazolon diejenige von Carbonylbispyrazolon mit harnstoffartiger Bindung vorausgehen.

---

[1]) Th. B. Alderich, Dissertation, Jena 1892, S. 8.

Dass eine derartige Wanderung eingeführter Gruppen vom Stickstoff wahrscheinlich ist, dafür spricht das Entstehen von Carbobispyrazolon aus dem Carbonsäureäthylester des technischen Pyrazolons, für welchen seinerseits die Stickstoffbindung des Carboxäthyls vorliegt.

Schliesslich zeigt sich bei den Spaltungsprodukten der Carbonsäureester, dass diese Atomwanderung vom Stickstoff seltener bei der Bildung von Derivaten der Methylenform stehen bleibt, dass vielmehr hauptsächlich solche der Phenolform neben den ursprünglich zu erwartenden der Iminform auftreten. Dass das Entstehen von Abkömmlingen der einen oder anderen Form wesentlich eine Function der Temperatur sei, dafür spricht unter Anderem, dass die Derivate der Iminform gegen diejenigen der Phenolform mehr und mehr zurücktreten, wenn die Kohlensäureabspaltung der Carbonsäureester bei erhöhter Temperatur vollzogen wird.[1])

[1]) Die oben mitgetheilten Versuche des Hrn. Himmelbauer liefern, wie mir scheint, einen bedeutsamen Beitrag zur Tautomerie-Frage. Ich vermeide absichtlich, mich darüber eingehend zu äussern, möchte aber eine Ansicht über die mögliche Constitution des Antipyrins und ähnlich zusammengesetzter Körper aussprechen.

Nimmt man an, dass das Jodmethylat des Phenylmethylpyrazolons aus der „Phenolform" des letzteren hervorgeht, so erhält man durch Austritt von Jodwasserstoff das Antipyrin als eine betaïnartige Verbindung:

```
   CH=C(OH)                              CH=C
   |        \                            |   ·  \
   |         >NC6H5 — HJ =               |   O   >NC6H5.
   |        /                            |   ·  /
 CH3C=====N                           CH3C----N
         / \                                  CH3
      CH3   J
```

Die dem Antipyrin entsprechenden Körper, die $(COOCH_3)$, (C_6H_5CO) etc. statt des Methyls enthalten, sollten analog zusammengesetzt sein. Der Uebergang des Carbonsäure-Methylesters (s. oben S. 186) in Antipyrin und andererseits in Phenylmethylmethoxypyrazol ist dann leicht verständlich:

```
                                           CH=C
                                           |  ·  \
     CH=C                       ↗          |  O   >NC6H5
     |  ·  \                   /           |  ·  /
     |  O   >NC6H5       — CO2 =        CH3C-----N
     |  ·  /                               CH3
   CH3C====N                   \           OCH3
        ·                       ↘          CH=C
      COOCH3                               |     >NC6H5
                                         CH3C----N
```

Auch die Addition von Jodmethyl zu den Benzoylderivat des Pyrazolons (s. Note S. 208) lässt sich damit erklären. — Die obige Auffassung des Antipyrins erinnert an die des Trimethyl-o-amidophenols von Griess (Ber. 13, 246 u. 647): $C_6H_4\langle{}^{O}_{\dot{N}(CH_3)_3}$, welches durch Erhitzen in Folge der Wanderung eines Methyls in das isomere o-Dimethylamidoanisol übergeht.

E. v. Meyer.

Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Thudichum[1]): „Ueber das Phrenosin etc.";

von

A. Kossel.

Im 53ten Bande dieser Zeitschrift, S. 49—91, findet sich eine Publication des Hrn. Thudichum, in welcher dieser Autor diejenigen, welche in den letzten Jahrzehnten ausser ihm über die chemische Zusammensetzung des Gehirns gearbeitet haben, einer vernichtenden Kritik unterwirft. Hauptsächlich wird davon eine Untersuchung betroffen, welche ich in Gemeinschaft mit Hrn. Freytag in der Zeitschrift für physiologische Chemie Bd. 17, S. 431 u. f. veröffentlicht habe.

Hr. Thudichum gewinnt das Material für seine polemischen Auslassungen vor Allem dadurch, dass er unsre Angaben in der Weise verändert, wie es gerade dem Gange seiner Beweisführung entspricht. Da die Publication des Hrn. Thudichum wie eine wissenschaftliche Abhandlung referirt oder erwähnt worden ist, so sehe ich mich genöthigt, gegen diese Entstellung unsrer Angaben Verwahrung einzulegen.

Einige Beispiele mögen genügen, um das Verhalten des Hrn. Thudichum zu charakterisiren.

Hr. Thudichum sagt S. 67 der erwähnten Abhandlung folgendes:

„Kossel und Freitag prüften die Einheit des Protagons nicht durch Fractionirung, welche ihnen eine entscheidende Antwort gegeben haben würde, sondern nahmen diese Einheit ohne irgend einen Beweis an."[2])

Unsere Angabe, Zeitschr. f. physiol. Chemie, Bd. 17, S. 439 lautet folgendermassen:

„Da es für die folgenden Versuche nicht unbedingt nothwendig war, einen der Körper, welche unter dem Namen der „Protagone" zusammengefasst werden, zu isoliren, so haben wir eine weitere Fractionirung dieses Präparats nicht vorgenommen. Wir lassen daher die Frage nach der chemischen Individualität desselben vorläufig unberührt . . ."[2])

So werden diejenigen irre geführt, welche den Worten des Hrn. Thudichum Glauben schenken.

Die Veränderungen, welche die Angaben anderer Autoren in der Abhandlung des Hrn. Thudichum erleiden, sind in der That unberechenbar. S. 73 bekämpft Hr. Thudichum die von uns befürwortete Formel des Cerebrins mit 70 Atomen

[1]) Dies. Journ. 53, (1896) 49—91.
[2]) Diese Stellen waren im ursprünglichen Text nicht gesperrt gedruckt.

Kohlenstoff; auf der folgenden Seite steigt aber bei demselben Autor plötzlich die Idee auf, wir hätten nach Müller's Vorgang eine Formel mit 17 Atomen Kohlenstoff angenommen, und nun fühlt Hr. Thudichum sich veranlasst, gegen dies Gebilde seiner Phantasie ein öffentliches Kampfspiel aufzuführen. Wer im Vertrauen auf die Angabe des Herrn Thudichum annimmt, wir hätten wirklich von einer Formel mit 17 Atomen Kohlenstoff gesprochen, der muss freilich den Eindruck gewinnen, Hr. Thudichum habe uns mit glänzenden Beweisen geschlagen.

Ebenso wie Hr. Thudichum uns Ansichten zuschreibt, die wir nicht geäussert haben, so schafft er auch durch passende Umwandlungen unbequeme Versuchsresultate hinweg. Der Schmelzpunkt der Stearinsäure, die wir aus dem Cerebrin und Kerasin erhielten, und der bei 69°—70,5° lag, erhöht sich in den Angaben des Hrn. Thudichum successive bis auf 78°. Hierzu verwendet Hr. Thudichum unsere Angabe, dass unter Umständen ein höher schmelzendes Nebenprodukt entsteht, welches sich durch fractionirte Krystallisation abtrennen lässt.

Man wird es nach diesem Verhalten des Hrn. Thudichum verständlich finden, wenn ich auf eine eingehende Widerlegung seiner Angriffe verzichte. Ich will nur bemerken, dass sein Misserfolg bei der Wiederholung unserer Versuche über die Bildung von Stearinsäure aus Cerebrin darauf zurückzuführen ist, dass er die Einwirkung der Salpetersäure, welche nach unseren Angaben stundenlang fortgesetzt werden muss, zu einer Zeit unterbrochen hat, wo noch eine zähflüssige Masse im Kolben vorhanden und die Reaction unvollendet war.

Marburg a. L., im Juli 1896.

Ueber die Farbstoffe der Pyroningruppe;

von

J. Biehringer.

Unter dem Namen „Pyronine" sind von den Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. in Elberfeld und A. Leonhardt u. Co. in Mühlheim rothe basische Farbstoffe in die Technik eingeführt worden, welche die thierische Faser und die gebeizte Pflanzenfaser mit einer den Rhodaminen ähnlichen, sehr reinen und echten Nüance anfärben.

Der erste hierher gehörende Farbstoff wurde von den Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co. entdeckt. Indem sie die von Döbner[1]) aufgefundene Synthese des Tetramethyldiamidodiphenylmethans aus Methylenjodid und Dimethylanilin auf das m-Oxyderivat des letzteren, das Dimethyl-m-amidophenol, sowie die entsprechende Diäthylverbindung übertrugen und diese mit den Methylenhalüren bei höherer Temperatur in Reaction brachten, erhielten sie das halogenwasserstoffsaure Salz des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans, welches beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Abgabe von Halogenwasserstoff und Entwicklung von schwefliger Säure in den neuen Farbstoff überging (D.R.P. Nr. 54190 vom 11. April 1889.)

Bedeutend vereinfacht wurde die Synthese dadurch, dass die Fima Leonhardt u. Co. das Methylenchlorid durch den Formaldehyd ersetzte (D.R.P. Nr. 58955 vom 27. Juni 1889), welcher durch die Arbeiten von Löw u. Tollens auch der Darstellung im Grossen zugänglich geworden war. Die Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co. haben dann weiter die aromatischen Aldehyde, das Bittermandelöl, sowie die Nitro-, Oxy- und Amidoderivate desselben der Condensation mit den oben genannten Phenolen unterworfen. (D.R.P. Nr. 62574 vom 11. April 1889.) Endlich ist von den Herren Möhlau u. Koch[2]) und vom Verfasser[3]) auch der Acetaldehyd auf seine Fähigkeit, sich mit denselben zu verbinden, geprüft worden.

Die Aldehyde reagiren mit den dialkylirten m-Amidophenolen sehr leicht, theils direct beim blosen Zusammen-

[1]) Ber. 12, 812. [2]) Das. 27, 2895. [3]) Das. S. 3304.

bringen weingeistiger Lösung, theils bei Gegenwart von Condensationsmitteln. Als solche sind angewandt worden Mineralsäuren als Zusatz zur alkoholischen Lösung, conc. Schwefelsäure für sich oder als Zusatz zur Lösung der Componenten in Eisessig, endlich Chlorzink in alkoholischer, eisessigsaurer oder conc. salzsaurer Lösung.

Die dabei gemäss der Gleichung:

$$RCHO + 2C_6H_4\begin{matrix}NR'_2\\OH\end{matrix} = H_2O + RCH\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}NR'_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}OH\\NR'_2\end{matrix}\end{matrix}$$

entstehenden Verbindungen müssen als Phenole tetraalkylirter Amidoderivate des Diphenylmethans, Triphenylmethans und Methyldiphenylmethans aufgefasst werden.

Die so erhaltenen Körper sollten zunächst als Componenten für Azofarbstoffe dienen (D.R.P. Nr. 58955). Doch ergab sich sehr bald, dass sie durch Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln, wie conc. Schwefelsäure, Chlorzink auf 100° in innere Anhydride übergehen, welche sich wie die Leukokörper von Farbstoffen verhalten. (A. Leonhardt u. Co., Patentanmeldung L 5765 vom 25. Juni 1889.) Sie lösen sich in verdünnten Säuren mit schwach rosenrother Farbe und gelber Fluorescenz und werden durch Reductionsmittel entfärbt. Ihre Bildung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$RCH\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}NR'_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}OH\\NR'_2\end{matrix}\end{matrix} = H_2O + RCH\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}NR'_2\\ \end{matrix}\\ \quad O\\C_6H_3\begin{matrix}\\NR'_2\end{matrix}\end{matrix} .$$

Die hier nur spurenweise auftretende Farbstoffbildung, welche der Einwirkung des Luftsauerstoffs, richtiger wohl der oxydirenden Wirkung der conc. Schwefelsäure zugeschrieben wird, vollzieht sich glatt bei Zusatz eines Oxydationsmittels zur sauren Lösung des Anhydrokörpers. Als solche werden in den Patentschriften genannt Braunstein, Bleisuperoxyd, Natriumnitrit, Eisenchlorid, Bichromat, rothes Blutlaugensalz, Chloranil (D.R.P. Nr. 59003, Nr. 62574). Auch die conc.

Schwefelsäure kann die Oxydation bewirken, wenn man die Temperatur auf 150°—200° steigert, sodass sich also Anhydrisirung und Oxydation vortheilhaft in einer Operation durchführen lassen. Der letztere Vorgang dürfte folgender Gleichung entsprechen:

$$2\,RCH\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\langle\ NR'_2H \\ \quad O \\ C_6H_3\langle\ NR'_2H\end{matrix}\right\rangle SO_4 + H_2SO_4 = 2\,RC\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\langle\ NR'_2 \\ \quad O \\ C_6H_3\langle\ NR'_2 \\ SO_4\end{matrix}\right. + 2SO_2 + 4H_2O.$$

Die erhaltenen rothen Farbstoffe, welche sich durch ihre Echtheit und Schönheit auszeichnen, gehören der grossen Gruppe der Di- und Triphenylmethanfarbstoffe zu. Sie bilden jedoch innerhalb derselben eine besondere Abtheilung, da sie neben den aromatischen Kernen derselben noch einen besonderen sauerstoffhaltigen Ring enthalten, wie er auch den Phtaleïnen und wahrscheinlich den Rhodaminen zukommt.

Die wissenschaftliche Bearbeitung der Gruppe beschränkt sich auf die schon angeführte Mittheilung der Herren Möhlau u. Koch, welche die Einwirkungsprodukte von Form- und Acetaldehyd auf Dimethyl-m-amidophenol und das aus letzterem Aldehyd zu erhaltende Pyronin untersuchten[1]), und auf wenige vorläufige Notizen des Verfassers in der gleichen Zeitschrift.

Die Pyronine kommen als Chlorzinkdoppelsalze unter verschiedenen Marken in den Handel, und zwar nur die aus Formaldehyd zu erhaltenden Produkte. Das aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol entstehende Pyronin führt das Zeichen Pyronin G, die entsprechende Aethylverbindung das Zeichen Pyronin B. Auch ein Pyronin O und eine Marke GO bringt die genannte Firma in den Handel.

Die genannten Farbstoffe bilden dunkelrothe Pulver mit grünlichem Oberflächenschimmer, welche beim Verstauben einen süsslichen Geschmack erregen. In Wasser lösen sie sich mit tiefrother Farbe und gelber Fluorescenz, wobei das Pyronin B

1) A. a. O.

blauere Nüance und röthlichere Fluorescenz zeigt als das Pyronin G. Versnche, die Proben, welche mir die Firma A. Leonhardt u. Co. mit grosser Liberalität zur Verfügung übergeben hatte, in analysenreine Form zu bringen, führten zu keinem Ergebniss, weshalb ich es vorzog, dieselben im Laboratorium selbst darzustellen.

Die Ausgangskörper.

Dimethyl- und Diäthyl-m-amidophenol.

Die beiden Ausgangsprodukte verdanke ich der Gefälligkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik. Ihre Herstellung entsprang einem technischen Bedürfnisse, als es sich für die Fabrik darum handelte, alkylirte Derivate der Rhodaninreihe direct durch Zusammenschmelzen der in der Amidogruppe alkylirten m-Amidophenole mit Phtalsäureanhydrid zu erzeugen. Sie wurden zuerst aus den durch Groll [1]) dargestellten m-Amidoderivaten des Dimethyl-, bezw. Diäthylanilins durch Diazotirung und Ersetzung der Diazogruppe durch Hydroxyl erhalten. Einfacher liessen sie sich durch directe Alkylirung des m-Amidophenols herstellen, entweder mit Hilfe der Halogenalkyle oder durch Erhitzen des Chlorhydrats mit dem entsprechenden Alkohol auf etwa 170°. (D.R.P. Nr. 44002 vom 13. November 1887.)[2]) Weitere Bildungsweisen wurden von verschiedenen Fabriken aufgefunden. Die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel stellt sie dar aus der m-Sulfosäure des Dimethylanilins, indem sie mittelst schmelzenden Aetznatrons die Sulfogruppe durch Hydroxyl ersetzte. (D. R. P. Nr. 44792 vom 18. März 1888.)[3]) A. Leonhardt u. Co. haben sie in der Weise erhalten, dass sie im Resorcin durch Erhitzen mit Salmiak und Ammoniak, bezw. Dimethyl- und Diäthylamin auf hohe Temperatur ein Hydroxyl gegen die Amidogruppe oder deren Dialkylderivate austauschen konnten. (D.R.P. Nr. 49060 vom 1. December 1888.)[4]) Endlich haben in jüngster Zeit auch die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. in Elberfeld eine neue Darstellungsweise dieser Körper aufgefunden.

[1]) Ber. 19, 200. [2]) Das. 21 c, 683. [3]) Das. S. 875.

[4]) Das. 22 c, 849, s. auch Ikuta, Metamidophenol and its Derivatives. Firstpaper American Chemical Journal 15, 1893, 39. — Ber. 26 d, 378).

Indem sie m-Amidophenolsulfosäure, welche durch Verschmelzen der Anilindisulfosäure aus Metanilsäure mit Alkali erhalten wird (K. Oehler, (D.R.P. Nr. 74111 vom 25. December 1891)[1]), mit alkylschwefelsauren Salzen in alkalischer oder neutraler Lösung erhitzten, bekamen sie aus jener unter Abspaltung der Sulfogruppe und gleichzeitiger Alkylirung glatt Monoalkyl-m-amidophenol. Monoalkylirte m-Amidophenolsulfosäure liefert in analoger Reaction Dialkyl-m-Amidophenol (D.R.P. Nr. 82765 vom 31. Oktober 1864.)[2])

Das technische Dimethyl-m-amidophenol bildet dunkelgefärbte Stücke mit körnigem Bruch, die sich mit dem Messer schneiden lassen. Das Diäthyl-m-amidophenol ist sehr dunkel gefärbt und zeigt im unreinen Zustande ziemliche Neigung zur Verharzung; es fühlt sich klebrig an und zeigt auf dem Bruche nur eine undeutliche krystallinische Beschaffenheit.

Die Reinigung derselben geschah zuerst durch Lösen in viel heissem Ligroïn und Abgiessen von dem zuerst sich abscheidenden Harz, worauf die Phenole in farblosen weissen Krystallen erhalten wurden. Das Harz wurde nochmals der gleichen Behandlung unterworfen, da es fast nur aus rasch ausgeschiedenem Phenol mit wenig Verunreinigungen bestand u. s. f. Diese ziemlich umständliche Behandlung, die noch dazu an dem Uebelstande leidet, dass beide Phenole, besonders aber die Aethylverbindung, leicht übersättigte Lösungen bilden, wurde später nach dem Vorschlage Hrn. von Meyenburg's[3]) durch Destillation im luftverdünnten Raume ersetzt, wobei zuerst etwas Wasser entweicht, dann die Phenole in Form gelber, öliger Flüssigkeiten übergehen, welche in der Vorlage zu krystallinischen Massen erstarren. Dieselben werden, wenn nöthig, noch aus Ligroïn oder besser aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt.

Dimethyl-m-amidophenol ist schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether, Benzol, Aceton, heissem Schwefelkohlenstoff, weniger leicht löslich in heissem Ligroïn, woraus es in büschelförmig angeordneten Nadeln anschiesst. Es besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften

[1]) Ber. 27 c, Ref. 530.
[2]) Chemiker-Zeitung 1895, 1881.
[3]) Habilitationsschr., Tübingen 1895, S. 12; Ber. 29, 502.

und löst sich in verdünnten Säuren und Alkalien, beim Erwärmen auch in kohlensauren Alkalien. Aus der sauren Lösung wird es durch vorsichtiges Neutralisiren mit Alkali, aber nicht mit Soda abgeschieden; im Ueberschusse des Alkalis löst es sich wieder auf. Durch essigsaures Natron wird es aus saurer Lösung nicht gefällt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels, während nach den Ausführungen von Hrn. Andresen über die Constitution photographischer Entwickler nur Verbindungen der o- und p-Reihe diese Eigenschaft besitzen sollen.[1]) Auch Goldchlorid wird in salzsaurer Lösung unter Bildung eines Goldspiegels reducirt. Eisenchlorid wird zuerst dunkelbraun, dann schwarz gefärbt; in verdünnter Lösung mit neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd erwärmt und dann mit Kaliumnitrit versetzt, giebt es eine rothbraune Färbung. In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann's Methode geschüttelt, giebt es ein Benzoylderivat.[2])

Der Schmelzpunkt wurde zu 85° bestimmt.

0,1956 Grm. Substanz gaben bei 18° u. 759 Mm. Barometerstand 18 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_8H_{11}NO$:	Gefunden:
N	10,2	10,5 %.

Aus der conc. Lösung des Dimethylamidophenols in rauchender Salzsäure krystallisirt das Chlorhydrat beim längeren Stehen über Schwefelsäure. Es bildet lange Nadeln, welche an der Luft zerfliessen.

Diäthyl-m-amidophenol. Es ist in seinem Verhalten und seinen Eigenschaften der Methylverbindung durchaus ähnlich und besitzt eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit. Es zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie jene, reducirt Silber- und Goldlösung und fällt selbst aus Fehling'scher Lösung etwas Oxydul. Alkoholische Silberlösung erzeugt unter Abscheidung eines Silberspiegels eine grüne Färbung.

In alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, giebt es ein Benzoylderivat, während beim Erhitzen des trocknen Phenols mit Benzoylchlorid je nach den eingehaltenen Mengen-

---

[1]) Siehe R. Meyer's Jahrb. d. Chemie 2, 533.

[2]) S. von Meyenburg, Ber. 29, 508, Habilitationsschr. S. 43, 46.

verhältnissen und der Temperatur unter Abgabe von Salzsäure violette, blaue und grüne Farbharze entstehen, die bei einer Temperatur von über 200° in eine rothe, von Alkohol mit brauner Fluorescenz gelöste Schmelze übergehen.

Der Schmelzpunkt wurde zu 78° gefunden.

0,1863 Grm. Substanz gaben bei 21° und 758 Mm. Luftdruck 14,5 Ccm. Stickstoff.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO$:	Gefunden:
N	8,5	8,8 %.

Von Salzen wurde ein Chlorhydrat durch Lösen des Phenols in rauchender Salzsäure und Stehenlassen über conc. Schwefelsäure dargestellt. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden mehrmals aus Wasser umkrystallisirt.

0,4409 Grm. lufttrockne Substanz gaben 0,3029 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO . HCl + \frac{1}{2} H_2O$:	Gefunden:
Cl	16,9	16,9 %.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade giebt sie Wasser ab.

Condensation der dialkylirten Amidophenole mit fetten Aldehyden.

Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan.

Dieselbe vollzieht sich in alkoholischer Lösung direct ohne Verwendung eines Condensationsmittels.

Nach der von Leonhardt u. Co. in ihrer Patentschrift (D.R.P. Nr. 58955) angegebenen Vorschrift wurden 56 Grm. (2 Mol.) Dimethyl-m-amidophenol in 120 Ccm. Weingeist gelöst, was unter beträchtlicher Abkühlung vor sich geht, und zur entstandenen Flüssigkeit 16 Ccm. einer 40procent. Formaldehydlösung (1 Mol.) zugegossen.

Schon nach kurzer Zeit tritt als Zeichen der beginnenden Reaction Selbsterwärmung ein, der durch Einstellen in kaltes Wasser vorgebeugt wird. Allmählich scheidet sich das Condensationsprodukt in krystallisirter Form ab, dem späterhin ein rothes Harz folgt. Die Mutterlauge giebt beim Eingiessen in

[1]) Ber. 24c, Ref. 925.

kräftig bewegtes Wasser einen sehr starken, flockigen Niederschlag, aus dem sich indessen nur etwas unverändertes Amidophenol in krystallisirter Form zurückgewinnen liess.

Die Ausbeute an Condensationsprodukt betrug genau 50% des angewandten Dimethyl-m-amidophenols.

Der abgeschiedene Krystallkuchen wurde nach dem Trocknen mehrere Male aus Benzol umkrystallisirt und dabei in rosa gefärbten, glänzenden Blättchen erhalten. Beim Kochen mit Thierkohle werden dieselben zwar zunächst farblos, färben sich aber sehr bald wieder rosa.

Das Condensationsprodukt, welches nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$CH_2O + 2\,C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} = CH_2\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}\end{matrix} + HOH$$

und demgemäss als Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan anzusprechen wäre, ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heissem Wasser. Es löst sich leicht in Aceton, in heissem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in heissem Petroleumbenzin und Ligroïn. Sein Schmelzpunkt wurde zu 178° gefunden, während ihn die Hrn. Möhlau u. Koch zu 175° angeben.

Das lufttrockne Präparat wurde analysirt.

1. 0,1250 Grm. Substanz gaben 0,091 Grm. H_2O u. 0,3259 Grm. CO_2.

2. 0,1446 Grm. Substanz gaben, bei 23° u. 752 Mm. Luftdruck, 12,9 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C	71,3	71,1 %	—
H	7,69	8,08 „	—
N	9,8	—	9,9 %.

Es löst sich ferner, seiner zwiefachen Natur entsprechend, leicht in Alkalien und Säuren und fällt bei genauem Neutralisiren wieder aus. Die Lösung in Ammoniak wird an der Luft allmählich blau und scheidet einen flockigen Niederschlag aus; die Lösung in Natronlauge hält sich unverändert. Aus der sauren Lösung wird es durch Soda ausgefällt; beim Erwärmen löst es sich. Essigsaures Natron ist auf die Lösung

ohne Einfluss. Ammoniakalische Silberlösung wird beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels reducirt.

Das Chlorhydrat des Körpers entsteht beim Lösen desselben in conc. Salzsäure und Stehenlassen zur Krystallisation in Form sechseckiger Tafeln von schwach rosenrother Farbe. Dieselben wurden mehrmals aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und analysirt. Die erhaltene Zahl stimmte auf ein Bichlorhydrat.

0,5101 Grm. Substanz gaben 0,3891 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_2.2HCl+H_2O$:	Gefunden:
Cl	18,8	18,8 %.

Eine directe Wasserbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da das Salz bereits bei Wasserbadtemperatur Salzsäure abgab.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde die Lösung des krystallisirten Chlorhydrats in Wasser zu conc. Platinchloridlösung gegossen. Der entstehende gelbe Niederschlag geht nach kurzem Stehen in sechseckige Tafeln über, welche mit Alkohol und Aether gewaschen werden.

0,2881 Grm. Substanz gaben 0,0807 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2O_2.2HCl+PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	27,9	28,0 %.

Das Sulfat scheidet sich aus der Lösung der Base in wenig verdünnter Schwefelsäure in rautenförmigen Krystallen ab.

Das Chlorzinkdoppelsalz wird erhalten, wenn man die Lösung des Condensationsprodukts in wenig Salzsäure mit conc. Chlorzinklösung und viel conc. Kochsalzlösung versetzt. Schon nach kurzer Zeit krystallisirt dasselbe in sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche aus wenig Wasser umkrystallisirt werden können.

Bezüglich der Reactionen, welche auf dem Vorhandensein der Hydroxylgruppen beruhen, ist zu bemerken, dass ein Kaliumsalz oder ein Methyläther nicht erhalten wurde. Dagegen liefert die Substanz, in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, ein Benzoylderivat in Form eines rothen Harzes. Dasselbe wurde mit Wasser und Salzsäure verrieben, bis Lösung eingetreten war. Zuerst scheidet sich beim Stehen der Flüssigkeit ein rothes Oel ab, das durch Abgiessen entfernt wurde, dann krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Nadeln

aus, die mehrmals aus sehr verdünnter Salzsäure umkrystallisirt wurden. Es ist sehr hygroskopisch und wird beim Liegen an der Luft allmählich bläulich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 72°—73°, bei 125° zersetzt es sich. Es wurde über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet.

0,1436 Grm. Substanz gaben 0,0728 Grm. Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{31}H_{30}O_4N_2.2HCl = C_{17}H_{20}N_2O_2(COC_6H_5)_2.2HCl$:	Gefunden:
Cl	12,52	12,54 %.

Löst man das Benzoylderivat in Eisessig und fügt etwas aufgeschlämmtes Bleisuperoxyd hinzu, so entsteht eine schön blaue Färbung, welche durch Alkali zerstört wird. Das nicht benzoylirte Condensationsprodukt giebt die Reaction nicht.

Da das Tetramethyldiamidodiphenylmethan sich in eisessigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd ebenfalls blau färbt[1]) und die Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols in Eisessig eine blaue, auf Alkalizusatz verschwindende Färbung aufweist[2]), so ergiebt sich daraus für den obigen Fall der Schluss, dass durch die Esterificirung die Wirkung der Hydroxylgruppen ausgeschaltet wird und nur diejenige der Dimethylamidogruppen bei der Bildung des blauen Körpers zur Geltung kommt.

Condensation von Formaldehyd mit Diäthyl-m-amidophenol zu Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan.

Die Condensation beider Körper gelingt bei Gegenwart einer geringen Menge Mineralsäure.[3])

11 Grm. (2 Mol.) reines Diäthyl-m-amidophenol wurden in 25 Ccm. Holzgeist gelöst, wobei wie oben beim Dimethyl-m-amidophenol Abkühlung eintrat, und dann 3 Ccm. rauchende Salzsäure zugegeben. Der Lösung werden nach dem Abkühlen 2,5 Ccm. 40procent. Aldehydlösung (1 Mol.) hinzugefügt und dann mehrere Stunden lang unter Kühlung stehen gelassen. Hierauf werden der Flüssigkeit, die unter Umständen bereits eine geringe Menge Krystalle abgeschieden hat, die zur Neutralisirung der Salzsäure nöthigen 4,5 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron, gelöst in der doppelten Menge Holzgeist, zugegossen,

1) Döbner, Ber. 12, 811; Heumann u. Wiernik, das. 20, 2427.
2) Michler u. Dupertuis, das. 9, 1900.
3) D.R.P. Nr. 58955.

worauf das Condensationsprodukt beim langsamen Verdunsten in Prismen auskrystallisirt. Dasselbe ist aus Weingeist, Benzol oder Xylol in schönen Krystallen zu erhalten, welche bei 100° getrocknet, sich oberflächlich violett färben.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°.

1. 0,1587 Grm. Substanz gaben 0,1277 Grm. H_2O u. 0,4299 Grm. CO_2.

2. 0,3462 Grm. Substanz gaben bei 18° u. 765 Mm. Barometerstand 25,6 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{21}H_{30}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	73,7	73,8 %	—
H	8,8	8,9 „	—
N	8,2	—	8,6 %.

Seine Bildung aus Formaldehyd und Diäthyl-m-amidophenol vollzieht sich nach der Gleichung:

$$CH_2O + 2\,C_6H_4\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix} = H_2O + CH_2\begin{matrix}C_6H_3\begin{matrix}N(C_2H_5)_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_3\begin{matrix}OH\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}\end{matrix}.$$

Das Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan ist ziemlich leicht löslich in heissem Weingeist und Xylol, schwer löslich in heissem Holzgeist. In seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien stimmt es mit dem Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan überein; doch wird es aus saurer Lösung durch essigsaures Natron gefällt.

Das Sulfat wird aus der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten alkoholischen Lösung beim Verdunsten in dicken Prismen erhalten. Es wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0,2416 Grm. Substanz gaben 0,1254 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{21}H_{30}N_2O_2 . H_2SO_4$:	Gefunden:
SO_4	21,8	21,4 %.

Mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann's Methode behandelt, liefert es ein Harz, das in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd eine blaue Färbung zeigt.

Condensation von Acetaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan.

Dieser Körper ist bereits von den Herren Möhlau u. Koch dargestellt worden[1]), indem sie 20 Grm. Phenol in

[1]) A. a. O. S. 2895.

300 Grm. H_2O und 50 Grm. conc. Salzsäure lösten und die Lösung mit 10 Grm. Aldehyd eine Stunde lang erwärmten. Durch Zusatz von Sodalösung zum erkalteten Gemisch erhielten sie das Produkt in braunvioletten Kryställchen, welche sich indessen nicht umkrystallisiren liessen und nach Lösung in Säure und abermaligem Ausfällen mit Soda nur als hellviolette, krystallinische Masse vom Schmelzp. 140° erhalten und analysirt wurden.

Im vorliegenden Falle wurde die Condensation in der Art durchgeführt, dass 28 Grm. Phenol in 60 Ccm. Alkohol gelöst und mit 4,6 Grm. Acetaldehyd und 6 Ccm. rauchender Salzsäure versetzt wurden. Dann blieb das Ganze längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei sich allmählich Krystalle abzusetzen pflegen. Der Zusatz von Salzsäure erleichtert die Condensation ganz wesentlich; dieselbe geht viel rascher von statten und ist viel eher beendet.

Auch Zusatz von Chlorzink zur alkoholischen Lösung beider Componenten wirkt in diesem Sinne und giebt die gleiche Ausbeute. Doch ist die Umsetzung nie eine vollständige, da die Flüssigkeit stets stark nach Aldehyd riecht.

Die Condensationsmischung wird sodann in Wasser gegossen, welchem die zur Abstumpfung der Säure nöthige Menge Natriumacetat zugefügt ist. Der Körper fällt in Form eines dunkelgefärbten, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlags aus, welcher durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist unter Zusatz von Thierkohle in rein weissen Prismen erhalten wird.

Der Schmelzpunkt wurde zu 167° gefunden, während das von den Herren Möhlau und Koch dargestellte, anscheinend nicht ganz reine Produkt bei 140° schmolz.

1. 0,1969 Grm. Substanz gaben 0,1485 Grm. H_2O u. 0,5216 Grm. CO_2.

2. 0,2251 Grm. Substanz gaben bei 12° und 760 Mm. Luftdruck 18 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{18}H_{24}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C	72,0	72,24 %	—
H	8,0	8,4 „	—
N	9,33	—	9,5 %.

Die Verbindung war nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_3CHO + 2C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix} = CH_3CH\begin{matrix}C_6H_4\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix}\\C_6H_4\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}\end{matrix} + H_2O.$$

Das Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan löst sich nicht in Wasser. In Alkohol löst es sich beim Erwärmen, wird aber darin bei längerem Erhitzen unlöslich. Es löst sich ferner leicht in heissem Benzol, Aceton, schwer in heissem Ligroïn.

In Alkalien und Säuren ist es löslich und kann durch genaues Neutralisiren wieder abgeschieden werden. Von Sodalösung wird es nicht aufgenommen.

Mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung geschüttelt giebt es ein Benzoylderivat, das in weingeistiger Lösung mit Essigsäure und Bleisuperoxyd versetzt, nur schwache Bläuung erfährt.

Ueberführung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans in Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd.

Die Ueberführung der im Vorstehenden beschriebenen Dioxyderivate in ihre inneren Anhydride gelingt leicht durch Erhitzen derselben mit conc. Schwefelsäure auf Wasserbadtemperatur.

Zu dem Ende wurden nach der Angabe von A. Leonhardt u. Co.[1]) 30 Grm. des Condensationsproduktes aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol allmählich und unter Umschütteln in die fünffache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, worin es sich unter Selbsterwärmung mit brauner Farbe löst. Dann wurde das Gemisch zur völligen Durchführung der Reaction noch etwa 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die Farbe desselben allmählich einen gelblichrothen Stich annimmt. Die Einwirkung ist beendet, wenn eine Probe nach Zusatz von überschüssiger Natronlauge und Entfernung der entstandenen Fällung durch Ausäthern auf vorsichtiges Neutralisiren mit einer Säure nur noch Spuren des unveränderten Ausgangskörpers nachweisen lässt.

---

[1]) Patentanmeldung L 5765 vom 25. Juni 1889. P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation II. (1887—1890) S. 63.



Dann wurde das Ganze bei Abschluss des Tageslichts in die zehnfache Menge Eiswasser gegossen, die Säure grösstentheils mit conc. Sodalösung abgestumpft und dann gekühlte Natronlauge im Ueberschuss unter Zusatz von Eisstücken zugegeben, um ein Harzigwerden des Niederschlags zu verhüten. Man erhält dann die Anhydrobase in Form eines rothgefärbten, flockigen Niederschlags, welcher schnell abfiltrirt, zwischen Filtrirpapier abgepresst und im luftverdünnten Raum getrocknet wurde.

Aus der rothen Masse wird durch Ausziehen mit Petroleumbenzin im Extractionsapparat nur der Anhydrokörper gewonnen, welcher aus dem Lösungsmittel in Nadeln oder Tafeln von starkem Glanze auskrystallisirt. Die Krystalle sind vollkommen farblos; sie wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, nochmals aus Petroleumbenzin umkrystallisirt und dann bei 80° im Wasserstoffstrom getrocknet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 116°.

1. 0,2928 Grm. Substanz gaben 0,2048 Grm. H_2O u. 0,8157 Grm. CO_2.

2. 0,2256 Grm. Substanz gaben bei 16,5° u. 754 Mm. Barometerstand 19,8 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	76,1	76,0 %	—
H	7,4	7,7 „	—
N	10,45	—	10,1 %.

Die Verbindung entsteht aus dem Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan nach folgender Gleichung:

$$CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2\\OH\end{matrix}\right.\\C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OH\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. = H_2O + CH_2\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\end{matrix}\right\rangle O \quad \begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd ist in der Kälte sehr leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, leicht löslich in Weingeist, in warmem Ligroïn und Petroleumbenzin.

Bezeichnend für dasselbe ist seine ungemein grosse Empfindlichkeit gegen Tageslicht, besonders gegen directes Sonnenlicht. Tränkt man Filtrirpapier bei künstlicher Beleuchtung

mit der vollständig farblosen Lösung des Körpers in Petroleumbenzin, legt auf dasselbe eine zum Theil mit schwarzem Papier beklebte Glasplatte und setzt dann das Ganze der Sonne aus, so werden die belichteten Stellen augenblicklich roth gefärbt, während die beschatteten Theile zunächst noch farblos bleiben. Auch die krystallisirte Substanz unterliegt am Sonnenlicht einer solchen Röthung, ohne indessen dabei selbst nach wochenlangem Stehen merkbar an Gewicht zuzunehmen.

Die Darstellung der farblosen Anhydrobase ist nur bei Anwendung künstlicher Beleuchtung durchzuführen.

Der Körper besitzt noch basische Eigenschaften; er löst sich leicht in Säuren und wird durch Alkalien wieder ausgefällt. Von den untersuchten Salzen ist nur das Pikrat schwer löslich; es fällt auf Zusatz von alkoholischer Pikrinsäurelösung zur alkoholischen Lösung der Base als gelber Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen löst und in Form kleiner Prismen wieder auskrystallisirt.

Von Doppelsalzen wurde das Chlorzinkdoppelsalz und das Platinchloriddoppelsalz hergestellt. Im ersteren Falle wurde zur concentrirten Lösung der Anhydrobase in Salzsäure etwas Chlorzink gegeben, worauf binnen Kurzem das Doppelsalz in breiten, an einem Ende lang sich zuspitzenden Nadeln ausfällt.

Das Platinchloriddoppelsalz wurde erhalten, als man die Lösung der Base in weingeistiger Salzsäure warm mit etwas alkoholischer Platinchloridlösung versetzte. Es fällt ein hellgefärbtes, krystallisirtes Doppelsalz aus, welches mit Alkohol und Aether gewaschen und unter Abschluss des Tageslichts über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,1052 Grm. Substanz gaben 0,0302 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2O.2HCl.PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	28,7	28,7 %.

Beide Doppelsalze werden beim Liegen an der Sonne ebenfalls roth.

Von den Anhydrobasen aus Tetraäthyldiamidodioxydiphenylmethan und Tetramethyldiamidodioxydiphenyläthan ist zu bemerken, dass dieselben in analoger Weise mittelst conc. Schwefelsäure erhalten werden; nur geht bei letzterem die Anhydrisirung noch viel leichter vor sich, als bei den Körpern aus Formaldehyd.

Die erhaltenen harzigen, blauroth gefärbten Reactionsprodukte zeigten indessen keine Neigung zur Krystallisation.

Oxydation des Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyds zum Farbstoff Pyronin.

Die Darstellung einer reinen Farbstoffbase aus dem Anhydrokörper bot infolge der leichten Veränderlichkeit derselben grosse Schwierigkeiten.

Wendet man unorganische Oxydationsmittel an, so tritt bereits theilweise eine weitere Umwandlung der gebildeten Farbstoffbase ein, welche durch das Ausfällen derselben aus den sauren Lösungen durch Alkali noch vergrössert wird. Es wurde daher versucht, die Oxydation in benzolischer Lösung durch Chloranil durchzuführen. Allein hierbei entstehen wahrscheinlich analog wie beim Bittermandelölgrün schwer lösliche Doppelsalze des Farbstoffs mit gechlorten Chinonen und Hydrochinonen nach Art der Pikrate[1]), welche erst durch Säuren und Alkalien zerlegt werden müssen, sodass hier dieselben Verhältnisse wie oben eintreten.

Bei der Oxydation mit Chloranil wurde die Anhydrobase in heissem Benzol gelöst und nach dem Abkühlen allmählich mit einer gesättigten Lösung von Chloranil in Benzol, welche in 100 Ccm. 4,174 Grm. Chinon enthielt, versetzt. Das Reactionsprodukt scheidet sich sofort als rother, flockiger, voluminöser Niederschlag aus. Man fährt mit dem Zusatze so lange fort, bis in einer abfiltrirten Probe kein Niederschlag mehr erzeugt wird, filtrirt die dicklich gewordene Masse ab und erhält so den Farbstoff nach dem Trocknen in Form einer sehr voluminösen rothen Masse.

Die Oxydation mit unorganischen Mitteln, von denen Natriumnitrit zur Anwendung kam, wurde in der Art durchgeführt, dass 8 Grm. krystallisirter Anhydrobase in 14 Grm. rauchender Salzsäure und 400 Grm. Wasser heiss gelöst und nach dem Erkalten unter Kühlung langsam mit 24 Ccm. Natriumnitritlösung von 0,1 % versetzt wurden, wobei die Flüssigkeit schwach sauer zu halten ist. Schon bei Zusatz des ersten Tropfens Nitritlösung tritt starke Rothfärbung auf. Die

[1]) Vergl. O. Fischer, Ann. Chem. 206, 130.

Oxydation ist zu Ende, wenn eine Probe der Lösung nach dem Ausfällen mit Chlorzink und Kochsalz im Filtrate bei weiterem Zusatze von Nitritlösung nicht mehr roth wird. Aus der Reactionsflüssigkeit wird durch Ammoniak die Farbstoffbase als hellrother, flockiger Niederschlag gefällt, welcher über Schwefelsäure getrocknet, eine graulichrothe, an den zu Tage liegenden Stellen ins Rothe übergehende Färbung aufweist.

Die Base löst sich leicht in Weingeist, Chloroform, Aceton, schwer in heissem Benzol, wenig in Ligroïn, Schwefelkohlenstoff, Aether und Essigäther. Die Lösungen in Alkohol, Aceton und Chloroform zeigen rothe Farbe und gelbe Fluorescenz. Die Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Essigäther sind gelb gefärbt und fluoresciren nicht. Giesst man sie auf Filtrirpapier, so wird dieses sofort roth gefärbt. Auch durch Zusatz von Essigsäure tritt in ihnen sofort die rothe Färbung und gelbe Fluorescenz der Pyroninfarbstoffe auf. Es st dies eine Eigenschaft, welche die Pyroninbase mit der Rhodaminbase theilt, deren Lösungen in Aether und Benzol ebenfalls farblos sind und durch Zusatz von Essigsäure sofort in die Rhodaminfärbung umschlagen. (D.R.P. Nr. 44002 vom 13. November 1887.) Eigenthümlich ist das Verhalten der Base zu Ligroïn. Dasselbe löst sie in der Kälte mit rother Farbe; erwärmt man die Lösung, so wird sie hellgelb, nimmt aber beim Abkühlen wieder die rothe Farbe an.

Die Farbstoffbase zeigt keine Neigung zur Krystallisation, bildet aber ein sehr schön krystallisirendes Chlorhydrat.

Die mangelhafte Krystallisationsfähigkeit theilt die Pyroninbase mit andern Farbstoffbasen, wozu noch kommt, dass es nicht hat gelingen wollen, dieselbe frei von andern Körpern darzustellen.

Das Chlorhydrat wurde durch Auskochen des durch Chloranil erhaltenen Farbstoffs mit 20procent. Salzsäure und Eindunsten der erhaltenen Lösung erhalten. Dabei scheidet sich das Salz in flachen Prismen mit blauem Glanze aus, welche aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wurden.

0,1630 Grm. Substanz gaben 0,1306 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{20}N_2OCl_2 + H_2O$:	Gefunden:
Cl	19,8	19,8 %.

Die Substanz giebt auf dem Wasserbade Wasser und Salzsäure ab. Sie wurde daher im Xylolbade bis zu constantem Gewicht getrocknet, wobei die blaue Färbung des Salzes in Grün übergeht.

0,1754 Grm. Substanz nahmen ab um 0,0211 Grm.

Berechnet für $1\,HCl + {}^1/_2\,H_2O$:	Gefunden:
12,7	12,03 %.

Die zurückgebliebene Substanz wurde abermals analysirt.

0,1543 Grm. Substanz gaben 0,0708 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{21}N_2O.Cl + {}^1/_2\,H_2O$:	Gefunden:
Cl	11,3	11,3 %.

Das Pyronin bildet also bei gewöhnlicher Temperatur ein Bichlorhydrat, welches mit 1 Mol. Wasser krystallisirt und Prismen mit stahlblauem Glanze darstellt. Beim Erhitzen im Xylolbad geht dasselbe unter Verlust von 1 Mol. HCl und $^1/_2$ Mol. Wasser in das Monochlorhydrat über, welches eine grünglänzende Oberfläche hat. Letzteres ändert selbst beim Lösen in Wasser und Wiederabdampfen, sowie beim Erhitzen im Anilinbad sein Gewicht nicht mehr, ist also eine weit beständigere Verbindung als das Bichlorhydrat.

Die Constitution dieses dürfte durch folgende Formel auszudrücken sein:

$$CH\begin{cases} C_6H_3N(CH_3)_2HCl \\ \quad\rangle O \\ C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad Cl \end{cases}\text{(CH–Cl verbunden)},\ \text{bezw.}\ CH\begin{cases} C_6H_3N(CH_3)_2HCl \\ \quad\rangle O \\ C_6H_3=N(CH_3)_2Cl \end{cases}.$$

Platinchloriddoppelsalz: Löst man das Chlorhydrat in heissem Alkohol und fügt alkoholische Platinchloridlösung zu, so fällt das Platinchloriddoppelsalz in grünglänzenden Prismen aus, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet wurden.

0,1426 Grm. Substanz gaben 0,0295 Grm. Pt.

	Berechnet für $(2\,C_{17}H_{21}N_2OCl)PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	20,64	20,68 %.

Das Platinchloriddoppelsalz leitet sich also, obwohl es aus dem Bichlorhydrat hergestellt wurde, von dem beständigeren Monochlorhydrat ab.

Ueberführung des Pyronins in Tetramethyldiamidoxanthon.

Bei der Behandlung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans mit conc. Schwefelsäure, bei der Oxydation der Anhydrobase durch unorganische Mittel, beim Kochen der Farbstoffbase mit Salzsäure, selbst beim Ausfällen derselben aus saurer Lösung durch Alkali entsteht in sehr geringer Menge ein Nebenprodukt, welches den Lösungen der genannten Körper in Säuren nach starker Verdünnung durch Ausschütteln mit Aether oder Chloroform entzogen werden kann. Setzt man zu der farblosen ätherischen Lösung etwas Alkohol, so zeigt dieselbe eine prächtig blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Eisessig in eine fast ebenso intensiv grüne Fluorescenz umschlägt.

Auch aus dem technischen Pyronin kann man den Körper erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Chlorzinkdoppelsalzes mit Natronlauge fällt, den Niederschlag in etwas Schwefelsäure löst, mit viel Wasser verdünnt und mit Aether ausschüttelt.

Der gleiche Körper entsteht ferner beim Eintragen der Anhydro- oder der Farbstoffbase in schmelzende Natronlauge. Dieselben gehen dabei in eine schwarze, harzige Masse über, während zugleich ein eigenthümlich betäubender, entfernt an Pyridin erinnernder Geruch auftritt; der fluorescirende Körper sublimirt dabei zum Theil weg. Auch bei trockner Destillation beider Körper mit Bleioxyd ist derselbe zu constatiren. Doch sind die bei diesen Operationen entstehenden Mengen viel zu gering, als dass eine Untersuchung des interessanten Körpers möglich gewesen wäre.

Die letztgenannte Entstehungsweise desselben, welche nur auf einem Oxydationsvorgange beruhen konnte, führte dazu, den Körper durch Oxydationsmittel aus dem Pyronin selbst darzustellen. Oxydation in saurer Lösung ergab kein Resultat. Dagegen gelang es durch Oxydation in alkalischem Mittel unter Anwendung von rothem Blutlaugensalz den fluorescirenden Körper in grösserer Menge darzustellen. Es wurden zu dem Zwecke 15 Grm. Farbstoffbase direct, oder in der entsprechenden Menge Säure gelöst, in eine Lösung von 30 Grm.

rothem Blutlaugensalz und 45 Grm., bezw. 50 Grm. Aetzkali in 1200 Ccm. Wasser unter gutem Umrühren langsam eingetragen, wobei der schon oben erwähnte betäubende Geruch auftrat. Dann wurde noch längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt.[1])

Das dunkelgefärbte, harzige Produkt, welches aus dem fluorescirenden Körper und mehr oder weniger veränderter Farbstoffbase[2]) besteht, wurde abfiltrirt und zur möglichsten Entfernung der letzteren mit saurem schwefelsaurem Natron ausgekocht und mit 1 procent. Schwefelsäure nachgewaschen. Der Rückstand wurde in Eisessig gelöst und mit viel Wasser verdünnt, wobei sich der fluorescirende Körper in Form eines immer noch roth gefärbten, flockigen Niederschlags abscheidet.

Ist die Menge desselben nicht gross, so kann man ihn durch Aether aufnehmen und dann die ätherische Lösung mit 1 procent. Schwefelsäure ausschütteln, bis diese nicht mehr roth gefärbt wird. Bei grösseren Quantitäten wird der Niederschlag in Benzol gelöst, bezw. damit ausgezogen. Aus der erhaltenen Lösung wird der fluorescirende Körper durch Ligroïn gefällt, der Niederschlag noch einige Male in Eisessig gelöst und mit Wasser abgeschieden und schliesslich, wenn er eine rein gelbliche Farbe angenommen hat, aus einem Gemisch von Alkohol und Wasser umkrystallisirt. Sollten die gebildeten Krystalle immer noch etwas röthlich gefärbt sein, so werden sie mit zur Lösung ungenügenden Mengen Alkohol gekocht, bis sie hellgelb erscheinen.

Die Ausbeute betrug etwa 10 % der angewandten Farbstoffbase.

Die Verbindung krystallisirt aus Weingeist in gelblich gefärbten Prismen mit schräg abgeschnittenen einem Ende oder in büschelförmig gruppirten Nadeln, welche beim Trocknen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum matt werden und bei 130° noch etwas Alkohol abgeben.

Der Schmelzpunkt liegt bei 240°—242°.

Der Körper löst sich in heissem Holzgeist, Alkohol, Aceton, Essigäther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Xylol, ziemlich leicht in Benzol, schwer in Aether und heissem Ligroïn und

[1]) Vgl. B. Kassner, Chemikerzeit. 1896. Repertorium Nr. 18, S. 189.

[2]) Dieselbe eignet sich nicht mehr zu einer Wiederholung der Operation.

fast nicht in Petroleumbenzin. Die Lösungen in Alkohol, Holzgeist, Aceton und Chloroform zeigen die schon oben erwähnte starke blaue Fluorescenz. Auch die Lösung in conc. Schwefelsäure fluorescirt blau; durch Erwärmen wird die Fluorescenz nicht zerstört.

Diese Eigenschaft, sich in conc. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz zu lösen, sowie die gelbe Färbung der Krystalle deutete darauf hin, dass in dem fraglichen Körper ein Xanthonderivat vorliegen müsse. Thatsächlich stimmen auch die Analysen desselben mit der Formel eines Tetramethyldiamidoxanthons überein.

1. 0,1386 Grm. Substanz gaben 0,0822 Grm. H_2O u. 0,3672 Grm. CO_2.
2. 0,1175 Grm. Substanz gaben 0,0692 Grm. H_2O u. 0,3108 Grm. CO_2.
3. 0,2289 Grm. Substanz gaben bei 22° u. 752 Mm. Luftdruck 21,4 Ccm. N.
4. 0,1665 Grm. Substanz gaben bei 18° u. 750 Mm. Luftdruck 15 Ccm. N.

	Berechnet für $CO\langle{}^{C_6H_3-N(CH_3)_2}_{C_6H_3-N(CH_3)_2}\rangle O$:	Gefunden: 1.	2.	3.	4.
C	72,3	72,3	72,14	—	—
H	6,38	6,6	6,55	—	—
N	9,9	—	—	10,46	10,25 %.

In Säuren löst sich das Tetramethyldiamidoxanthon mit gelber Farbe und schön grüner, an Fluoresceïn erinnernder Fluorescenz.

Auch die Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Verdünnen grün. Die concentrirten sauren Lösungen färben die Haut gelb.

Das Chlorhydrat des Tetramethyldiamidoxanthons entsteht, wenn man letzteres in wenig Weingeist löst, mit viel Aether verdünnt und dann tropfenweise ätherische Salzsäure zufügt. Das Salz fällt direct in gelbrothen Nadeln aus, welche rasch abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und über Aetzkali getrocknet werden, wobei sie ein orangerothes Pulver bilden. Das Salz wird schon durch viel Alkohol zerlegt, indem die grüne Fluorescenz der Lösung in Blau umschlägt.

0,1240 Grm. Substanz gaben 0,0544 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl$:	Gefunden:
Cl	11,1	10,85 %.

Das Tetramethyldiamidoxanthon bildet also mit Salzsäure ein Monochlorhydrat in Uebereinstimmung mit der von Gräbe bei α-Diamidoxanthon gemachten Beobachtung.[1])

Es ist eine schwache Base, deren Salze bereits durch Wasser, selbst durch Alkohol zerlegt werden. Von ersterer Eigenschaft ist ja auch bei der Reindarstellung derselben Gebrauch gemacht worden.

Platinchloriddoppelsalz: Dasselbe fällt direct auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Xanthons in wenig Salzsäure als rothgelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Waschen mit Aetheralkohol und Aether und Trocknen über Schwefelsäure ein ziegelrothes Pulver darstellt.

0,0738 Grm. Substanz gaben 0,0146 Grm. Pt.

	Berechnet für $(2C_{17}H_{18}N_2O_2.HCl)PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	19,9	19,79 %.

Das Platinchloriddoppelsalz enthält demnach ebenfalls das Monochlorhydrat des Tetramethyldiamidoxanthons.

Bromderivat: 0,25 Grm. Tetramethyldiamidoxanthon wurden in 50 Ccm. Eisessig gelöst, zum Kochen erhitzt und dann allmählich mit 2 Ccm. einer Lösung von Brom in Eisessig, welche 10 Volumprocente Brom enthielt, versetzt. Der entstehende Niederschlag löst sich zunächst beim Umschütteln wieder auf; schliesslich tritt eine bleibende Trübung ein, worauf nochmals aufgekocht und dann langsam erkalten lassen wird. Man erhält so büschelförmig vereinigte Krystalle von gelber Farbe, welche in kaltem Eisessig unlöslich, in Aether schwer löslich sind. In heissem Eisessig und Alkohol sind sie löslich, können aber daraus nicht mehr erhalten werden. Sie werden mit absolutem Aether gewaschen und über Kalk im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Analyse stimmte auf ein Tribromid mit 3 Mol. Bromwasserstoff.

0,1414 Grm. Substanz gaben 0,2064 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{17}H_{15}Br_3N_2O_2.3HBr$:	Gefunden:
Br	63,0	62,1 %.

Trocknet man die Substanz im Xylolbad, so erhält man bei der Analyse eine auf ein Tribromid stimmende Zahl:

---

[1]) Ann. Chem. **254**, 289.

0,0918 Grm. Substanz gaben 0,0992 Grm. BrAg.

	Berechnet für $C_{17}H_{18}Br_3N_2O_2$:	Gefunden:
Br	46,2	45,9 %.

Die gleiche Zahl ergiebt sich, wenn man das Bromid aus saurer Lösung durch Ammoniak fällt und aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn krystallisirt.

0,0882 Grm. Substanz gaben 0,0962 Grm. AgBr.

	Gefunden:
Br	46,4 %.

Wir ersehen daraus, dass das Tetramethyldiamidoxanthon bei Behandlung mit Brom in Eisessiglösung, unter den angegebenen Bedingungen, in ein Tribromderivat übergeht, welches unter diesen Bedingungen noch 3 Mol. Bromwasserstoff, theils wohl in salzartiger Bindung, theils durch directe Anlagerung aufnimmt. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur, wie beim Fällen mit Ammoniak werden die letzteren abgespalten und das Tribromid selbst erhalten.

Das Tetramethyldiamidoxanthon entsteht, wie oben angegeben, aus dem Pyronin durch Oxydation in alkalischem Mittel. Umgekehrt kann es durch Reduction und nachherige Oxydation wieder in dieses übergeführt werden.

Löst man letzteres in Salzsäure, erwärmt und fügt nach und nach gepulvertes Zinn hinzu, so verschwindet die grüne Fluorescenz; die Flüssigkeit färbt sich vorübergehend roth und wird dann farblos.

Man filtrirt vom ungelösten Zinn ab und giesst das Filtrat in Natronlauge, wobei ein Niederschlag entsteht, welcher sich in Aether farblos auflöst. Giesst man die ätherische Lösung auf Filtrirpapier und legt dieses an die Sonne, so wird es binnen Kurzem roth, wie dies oben für das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd angegeben ist. Sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag auf einem Filter, löst ihn in Schwefelsäure und versetzt mit etwas chromsaurem Kali, so entsteht sofort die rothe, gelb fluorescirende Lösung, welche für Pyronin so charakteristisch ist.

Das Xanthonderivat wird also durch Reduction der Ketogruppe zur Methylengruppe zuerst ins Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd übergeführt, das dann leicht zu Pyronin oxydirt werden kann.

Ueber die Constitution der Pyronine.

Der Eingriff des Formaldehyds in 2 Mol. dialkylirten m-Amidophenols kann, wenn er symmetrisch erfolgt, in p-Stellung zur Amin- und in o-Stellung zur Hydroxylgruppe oder umgekehrt stattfinden. Oder aber, er kann in beiden Molekülen verschieden, also unsymmetrisch sein.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde das Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan systematisch aus dem Tetramethyldiamidodiphenylmethan aufzubauen versucht.

Für die Darstellung des letzteren aus Formaldehyd und Dimethylanilin hat Hr. Pinnow eine Vorschrift gegeben, wonach die Condensation in Eisessig vorgenommen werden soll.[1])

Ich habe das Produkt in einfacherer Weise hergestellt, indem ich 40 Grm. Dimethylanilin (technisches Produkt) in 100 Ccm. Alkohol löste und 30 Ccm. rauchende Salzsäure hinzugab. Nach dem Abkühlen wurden 12,5 Ccm. 40procent. Formaldehydlösung zugegossen und dann das Ganze in Wasser gestellt. Die Flüssigkeit färbt sich dunkler und nimmt blaue Fluorescenz an. Nach längerem, 1—2tägigem Stehen wurde noch etwas erwärmt und dann die abgekühlte Lösung in eine concentrirte, mit Eisstücken versetzte Lösung von essigsaurem Natron eingegossen, wobei das Condensationsprodukt sofort in tafelförmigen Krystallen ausfällt.

Die Ausbeute ist quantitativ.

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan,

$$CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2,$$

wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol in viereckigen Tafeln erhalten, welche einen Schmelzp. von 90°—91° zeigten.

0,1229 Grm. Substanz gaben bei 21° u. 768 Mm. Luftdruck 12,2 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{22}N_2$:	Gefunden:
N	11,02	11,4 %.

Für die p-Stellung der Amingruppen in dieser Verbindung spricht die reichliche Chinonbildung bei Einwirkung von Oxydationsmitteln[2]) und die Synthese des zugehörigen Ketons, des Tetramethyldiamidobenzophenons, aus dem Chlorid der Dimethyl-p-Amidobenzoësäure und Dimethylanilin.[3])

---

[1]) Ber. 27, 3166.

[2]) Hanhart, Ber. 12, 681.

[3]) Michler, das. 9, 400, 716.

Das Tetramethyldiamidodiphenylmethan wurde nach den Angaben eines Patentes der Firma Gerber u. Co. in Basel (D.R.P. Nr. 60505 vom 7. September 1889) und den Mittheilungen Hrn. Pinnow's[1]) bei Gegenwart von viel englischer Schwefelsäure der Nitrirung unterworfen. 10 Grm. wurden in 80 Grm. englischer Schwefelsäure gelöst, dann auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur eine ebenfalls gekühlte Mischung von 8 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,4) und 8 Grm. englischer Schwefelsäure unter stetem Umrühren mit einem Thermometer langsam zugefügt. Die allmählich dicklich werdende Mischung wird noch einige Stunden unter Wasserkühlung stehen gelassen, wobei sie sich wieder verflüssigt, und dann in etwa die 10fache Menge Eiswasser gegossen. Die Dinitroverbindung scheidet sich in Form eines tiefgelben, flockigen Niederschlags aus, der sich auf Zusatz von conc. Sodalösung noch vermehrt. Aus Eisessig krystallisirt sie in dicken, rothen Prismen, welche nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzp. 190°—191° zeigten, wie ihn Hr. Pinnow angiebt.

Die Ausbeute betrug etwa $^1/_3$ des angewandten Tetramethyldiamidodiphenylmethans.

Die Reduction des Dinitrokörpers zur Amidoverbindung geschah in der Weise, dass 10 Grm. des ersteren in 240 Ccm. verdünnter Salzsäure gelöst und in der Wärme allmählich mit 30 Grm. gepulvertem Zinn versetzt wurden. Die Flüssigkeit wird zuerst roth, dann farblos. Das Erhitzen derselben wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe nach dem Uebersättigen mit Natronlauge sich in Essigsäure wieder klar löste, also keinen Nitrokörper, der in verdünnter Essigsäure unlöslich ist, mehr enthielt. Dann wurde mit Wasser verdünnt, vom Ungelösten abgegossen und das gelöste Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus der entzinnten Flüssigkeit wurde die Amidoverbindung mittelst Natronlauge als gelblicher, flockiger Niederschlag gefällt, welcher sich in heissem Alkohol löst und daraus in Nadeln krystallisirt. Die Mutterlauge ist braun gefärbt und zeigt grüne Fluorescenz.

Die Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und nochmals umkrystallisirt. Sie zeigten einen Schmelzp. von 139°—140°; Hr. Pinnow giebt für das reine Produkt 142° an.

[1]) A. a. O. S. 3161.

Die Ausbeute betrug etwa die Hälfte des angewandten Nitrokörpers.

Es wurde nun weiter versucht, dieses Produkt, welches als Tetramethyltetramidodiphenylmethan anzusprechen ist, direct durch Condensation von Formaldehyd und m-Amidodimethylanilin bei Gegenwart von Salzsäure darzustellen. Dabei zeigte sich, dass die Condensation je nach der Menge der letzteren ganz verschieden verläuft.

Wendet man 4 Mol. Salzsäure an, so erhält man bei Zusatz von essigsaurem Natron zu der mit Wasser verdünnten Condensations-Flüssigkeit ein grauviolettes Produkt, welches keine Neigung zur Krystallisation zeigt und nach versuchter Reinigung mit Alkohol einen mindestens um 100° höheren Schmelzpunkt besitzt als die oben genannte Amidoverbindung, sodass die Reaction entschieden in anderer Richtung verlaufen ist. Nachgewiesen wurde in demselben das Vorhandensein primärer Amidogruppen durch seine Fähigkeit, sich diazotiren zu lassen und nach Behandlung mit Phenylsulfochlorid und Aetzkali eine klare Lösung zu geben.[1])

Ganz anders geht die Condensation bei geringeren Mengen Salzsäure vor sich. 5 Grm. Dimethyl-m-phenylendiamin (2 Mol.) wurden, in 10 Ccm. Weingeist gelöst, mit 0,9 Grm. 20 procent. Salzsäure ($^1/_8$ Mol.) und nach dem Abkühlen mit 1,4 Grm. 40 procent. Aldehydlösung (1 Mol.) versetzt. Nach längerem Stehen scheiden sich aus der Flüssigkeit dunkelgefärbte Krystalle ab, deren Menge bald zunimmt. Man giesst die Mutterlauge ab, lässt den Rückstand trocken werden und zieht ihn mit heissem Ligroïn aus. Aus der Lösung krystallisirt beim Erkalten ein gelblich gefärbter Körper in Nadeln, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn und dann aus Weingeist in schönen Krystallen vom Schmelzp. 139°—141° erhalten wurde, also mit dem durch Reduction des Nitrokörpers entstandenen Tetramethyltetramidodiphenylmethan identisch war.

Was nun die Constitution des Tetramethyldiamidodinitro-, bezw. Tetramethyltetramidodiphenylmethans betrifft, so nimmt Hr. Pinnow an, dass die beiden eingeführten Nitro- und Amidogruppen in m-Stellung zur Dimethylamidogruppe und in o-Stellung zum Methylen sich befinden.

---

[1]) Hinsberg, Ber. 23, 2963.

$$CH_2\left[C_6H_3(NO_2)N(CH_3)_2\right]_2 \quad \text{und} \quad CH_2\left[C_6H_3(NH_2)N(CH_3)_2\right]_2 \,.$$

Er stützt seine Meinung auf die Beobachtung, dass die Tetraamidoverbindung mit salpetriger Säure oder Diazobenzolsulfosäure Kirschrothfärbung giebt, also einen Azofarbstoff liefert, wozu nach dem Griess'schen Chrysoïdingesetz nur m-substituirte Körper befähigt sind.

Nun hat Hr. Schöpff[1]) durch Condensation von m-Nitrodimethylanilin mit Ameisenaldehyd unter gewissen nicht näher mitgetheilten Bedingungen ein Dinitrotetramethyldiamidodiphenylmethan bekommen, welches er ohne weitere Begründung für identisch mit dem Produkt erklärt, das aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Nitrirung in Gegenwart von viel conc. Schwefelsäure entsteht. Dasselbe bildet orangegefärbte Krystalle, welche indessen schon bei 172° schmelzen. Weitere Eigenschaften und Reactionen sind nicht angegeben.

Wenn in der von Hrn. Schöpff angegebenen Schmelzpunktszahl kein Druckfehler vorliegt (192° statt 172°), so musste die Ansicht Hrn. Pinnow's, dass der von ihm dargestellte Dinitrokörper wirklich als o-Dinitroverbindung aufzufassen sei, schärfer begründet werden. Es gelang dies durch Ueberführung des oben beschriebenen Reductionswrodukts in ein Akridinderivat der Formel:

$$CH \begin{cases} C_6H_3-N(CH_3)_2 \\ \quad N \\ C_6H_3-N(CH_3)_2 \end{cases} .$$

1,7 Grm. Tetramethyltetramidodiphenylmethan wurden mit 3,4 Grm. rauchender Salzsäure und der dreifachen Menge Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden lang auf etwa 140° erhitzt. Die entstandene rothe Lösung wurde in Wasser gegossen und etwa noch vorhandenes Hydroakridin mittelst Durchleiten von Luft oder Erhitzen mit etwas Eisenchlorid oxydirt.[2]) Dann wurde die Lösung mit Natronlauge ge-

[1]) Ber. 27, 2323.

[2]) Bei Anwendung von Eisenchlorid ist das Reactionsprodukt schwer eisenfrei zu erhalten, vgl. auch Möhlau u. Koch, Ber. 27, 2895.

fällt, das niedergeschlagene Akridin in Weingeist gelöst und mit Wasser bis zur Trübung versetzt, worauf es sehr bald in gelben Nadeln auskrystallisirte. Sollte die Krystallisation zuerst nicht gelingen, so genügt Zusatz von ein paar Tropfen Natronlauge oder Ammoniak dieselbe rasch in Gang zu bringen.[1])

Der Schmelzpunkt wurde zu 181°—182° gefunden.

Die Analyse ergab die Formel eines Tetramethyldiamidoakridins.

1. 0,1093 Grm. Substanz gaben 0,0716 Grm. H_2O u. 0,3066 Grm. CO_2.

2. 0,0695 Grm. Substanz gaben 0,0464 Grm. H_2O u. 0,1954 Grm. CO_2.

3. 0,0993 Grm. Substanz gaben bei 20° und 757 Mm. Luftdruck 14 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	76,9	76,5	76,7 %	—
H	7,17	7,3	7,4 „	—
N	15,85	—	—	16,04 %.

Die Substanz war im Xylolbad getrocknet.

Sie löst sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe, leicht in Weingeist, Aceton, heissem Benzol, schwer in heissem Ligroïn, wenig in Petroleumbenzin, und zwar mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. In conc. Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe und bläulichgrüner Fluorescenz, wie sie Derivaten der Akridinreihe eigen ist.

In Säuren löst sich der Körper mit rother Farbe; auch die Lösung in conc. Schwefelsäure schlägt beim Verdünnen in Roth um. Das Chlorhydrat fällt als flockiger, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, wenn man die Base in wenig Alkohol löst, ätherische Salzsäure bis zur Rothfärbung und dann viel Aether zugiebt.

0,0696 Grm. Substanz gaben 0,0337 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{17}H_{19}N_3.HCl$:	Gefunden:
Cl	11,7	11,9 %.

[1]) Das oben erwähnte aus Formaldehyd und Dimethyl-m-phenylendiamin bei Gegenwart von 4 Mol. Salzsäure entstehende Condensationsprodukt verhält sich beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr ganz anders. Es entsteht dabei eine feste, rothe Masse, woraus durch Lösen in Wasser und Fällen mit Natronlauge ein rothbrauner Niederschlag ausfällt. Letzterer löst sich in Aether nur zum Theil mit nicht sehr intensiver gelber Farbe und grüner Fluorescenz, so dass das Akridin in dieser Reactionsmasse nur als Nebenprodukt vorhanden sein kann.

Das Tetramethyldiamidoakridin bindet also, ähnlich wie das Xanthonderivat, unter den gegebenen Bedingungen nur 1 Mol. Salzsäure.

Das Platinchloriddoppelsalz, welches sich ebenfalls von einem Monochlorhydrat ableitet, wird erhalten, wenn man zur Lösung des Akridins in heissen Weingeist etwas alkoholische Salzsäure und dann alkoholisches Platinchlorid fügt. Die ausfallenden dendritisch angeordneten rothbraunen Nadeln wurden mit Alkohol und Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

0,1585 Grm. Platinchloriddoppelsalz gaben 0,0324 Grm. Pt.

	Berechnet für $2(C_{17}H_{19}N_3 . HCl)PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	20,7	20,5 %.

Das hier beschriebene Akridin ist wahrscheinlich das Akridinorange der Firma A. Leonhardt u. Co., welches von ihr als Chlorzinkdoppelsalz in den Handel gebracht wird und sich durch seine feurige orangefarbene Nuance, seine prächtige Fluorescenz und Echtheit auszeichnet. Denn nach einer kurzen Mittheilung in dem von der Firma genommenen Patente (D.R.P. Nr. 59179 vom 17. December 1889) wird das dazu nöthige Tetramethyltetramidodiphenylmethan durch Condensation von Ameisenaldehyd mit m-Amidodimethylanilin bei Gegenwart von etwas Mineralsäure erhalten.

Im Akridin und seinen Derivaten stehen die Methingruppe und das Stickstoffatom des mittleren Kernes unzweifelhaft in o-Stellung zu einander. Dies ergeben die Synthesen derselben, besonders die von Hrn. Bernthsen ausgeführte Synthese des Akridins selbst aus dem Formylderivat des Diphenylamins durch Erhitzen mit Chlorzink.[1])

Die Bildung eines Akridinderivats aus einem Tetramethyltetraamidodiphenylmethan durch Ammoniakabspaltung beweist also mit Gewissheit die Di-o-Stellung beider Amidogruppen zur Methylengruppe in demselben und damit die Richtigkeit der Formel von Hrn. Pinnow. Sie erfolgt in der nachstehenden Weise:

---

[1]) Ann. Chem. 224, 1.

CH_2 — NH_2 H_2N — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ + HCl = CH_2 — NH — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ + NH_4Cl

Das entstandene Hydroakridinderivat wird durch Oxydation in das eigentliche Akridin umgewandelt:

CH_2 — NH — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ + O = H_2O + CH — N — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$.

Mit dieser Synthese ist aber auch zugleich die Constitution des Tetramethyldiamidoakridins selbst festgestellt.

Dass übrigens schon bei der Reduction des Dinitrokörpers der sich bildende Diamidokörper theilweise in das Akridinderivat übergeht, beweisen die dunkelgefärbten, grünfluorescirenden Mutterlaugen, welche bei der Krystallisation des Diamidokörpers erhalten werden. Leider sind dieselben zu unrein, um daraus das Akridin in krystallisirter Form zu erhalten. Es deckt sich diese Thatsache mit einer von Hrn. Schöpff gemachten Beobachtung, wonach bei Reduction von Tetranitrobenzophenon überhaupt keine Tetraamidoverbindung, sondern direct ein Diamidoakridon erhalten wurde.[1])

Nachdem die Constitution des Tetramethyltetramidodiphenylmethans klargelegt war, blieb noch übrig, dasselbe durch Diazotiren in die entsprechende Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethanverbindnng überzuführen und diese mit dem Condensationsprodukt aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol zu vergleichen.

1 Grm. Base wurde in 3,5 Ccm. verdünnter Salzsäure (6 Mol.) gelöst, mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt und unter Anwendung eines Gattermann'schen Rührers und Kühlung durch Eis nach und nach mit 66 Ccm. einer 1procentigen Nitritlösung (2 Mol.) versetzt, so dass die Temperatur zwischen 5° und 10° sich hielt. Die Flüssigkeit färbt sich

---

[1]) Ber. 17, 2319.

braunroth und schäumt stark auf in Folge Zersetzung der entstehenden Diazoverbindung.

Die erhaltene Lösung wurde mit Natronlauge übersättigt, wobei ein brauner, flockiger Niederschlag ausfiel, welcher abfiltrirt wurde.

In der alkalischen Lösung musste das entstandene Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan enthalten sein. Zum Nachweise desselben wurde diese mit Schwefelsäure genau neutralisirt, wobei ein brauner, flockiger Niederschlag sich abschied, welcher durch Aether ausgezogen wurde. Beim Verdampfen desselben hinterblieb ein tiefbraun gefärbter, harziger Rückstand, welcher, in Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, ein Benzoylderivat gab. Letzteres zeigte, in Eisessiglösung mit aufgeschlämmtem Bleisuperoxyd versetzt, die oben beschriebene charakteristische blaue Färbung des Benzoylprodukts vom Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan.

Bekanntlich zeigen die durch Diazotiren entstehenden o-Dioxyverbindungen, welche beide Hydroxyle in verschiedenen Kernen enthalten, grosse Neigung zur Bildung innerer Anhydride. So konnten die Herren Täuber und Halberstadt durch Diazotiren des dem Benzidin isomeren Di-o-Diamidodiphenyls direct Diphenylenoxyd erhalten[1]); so erhielt Hr. Städel bei Diazotirung des γ-Diamidobenzophenons nur Xanthon.[2]) In analoger Weise konnte erwartet werden, dass sich beim Diazotiren des Tetramethyltetramidodiphenylmethans neben der Dioxyverbindung auch deren Anhydrid, das Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd, bilden werde. Thatsächlich gab auch der in Natronlauge unlösliche Theil der diazotirten Flüssigkeit beim Auskochen mit Petroleumbenzin eine durch mitgelöstes Akridin schwach gelb gefärbte Lösung, welche sich beim Ausgiessen auf Filtrirpapier am Lichte rasch roth färbte, ein Verhalten, wie wir es oben als charakteristisch für die Anhydrobase kennen gelernt haben.[3])

Diese ganze Reihe von Reactionen liefert den sicheren Beweis, dass die Hydroxyle im Tetramethyldiamidodioxydiphenyl-

---

[1]) Ber. 25, 2745. [2]) Das. 27, 3363.

[3]) Die beigemischten auf keine Weise zu entfernenden Mengen von Akridin verhinderten die Darstellung des Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethans und seines Anhydrids in krystallisirter Form.

methan in o-Stellung zur Methylengruppe sich befinden, während die Dimethylamingruppen zu ihr in p-Stellung stehen; sie liefert aber auch den Beweis, dass der von Gerber u. Co. unter dem Namen „Rose“ dargestellte Farbstoff (D.R.P. Nr. 60505 vom 7. September 1889) identisch ist mit dem Pyronin G von Leonhardt u. Co.

Das Condensationsprodukt aus Formaldehyd und Dimethyl-m-amidophenol hat demnach folgende Constitutionsformel:

CH_2

OH HO .

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

So ist es auch erklärlich, warum dieser Körper so leicht ein inneres Anhydrid bildet, nachdem, wie oben bemerkt, derartige Di-o-dioxysubstitutionsprodukte grosse Neigung zur inneren Condensation besitzen. Der auf diese Weise entstehende Körper,

CH_2

O ,

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

wäre demnach als Tetramethyldiamidodiphenylenmethylenoxyd oder nach der von den Herren Dreher und v. Kostanecki[1]) aufgestellten Bezeichnung kurzweg als Tetramethyldiamido-xanthen zu bezeichnen.

Durch Oxydation in saurer Lösung geht das Xanthen in einen secundären Alkohol, ein Derivat des Xanthydrols, über, welches zugleich die Carbinolbase des Pyronins darstellen würde:

OH
CH
O .

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

Die Bildung des Farbstoffs aus dieser dürfte wohl in der Art vor sich gehen, dass sich an eine der basischen Gruppen 1 Mol.

1) Ber. **26**, 71.

Salzsäure etc. anlagert und dann unter Abspaltung von H_2O die Bindung zwischen Methan-C und N, bezw. chinoïde Bindung eintritt:

HOH C — O — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2HCl$ $= H_2O +$ H C — O — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2Cl$,

bezw.

H C — O — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2Cl$.

Durch weitere Anlagerung eines Moleküls HCl entstünde dann das Bichlorhydrat.

Aus dem Carbinol entsteht dann durch Oxydation der secundären Alkoholgruppe zur Ketogruppe das Tetramethyldiamidoxanthon, nach Gräbe's Nomenclatur[1]) ein 3,6 Derivat des Xanthons gemäss seiner Bildungsweise:

CO — O — $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$.

Das genetische Verhältniss, in welchem das Xanthon zum secundären Alkohol steht, erklärt es nun, warum das erstere aus der Farbstoffbase nur in alkalischer und nicht in saurer Lösung zu erhalten ist; denn nur in ersterer ist die freie Carbinolgruppe vorhanden und der Oxydation zugänglich, während in den sauren Lösungen die Salzbildung eine derartige Einwirkung unmöglich macht.

Wie der Xanthydrol[2]) sehr grosse Neigung zeigt, sich in Xanthon umzuwandeln, so finden wir die gleiche Eigen-

[1]) Ann. Chem. 254, 267.

[2]) R. Meyer u. Saul, Ber. 26, 1277.

schaft bei der Pyroninbase wieder. Es ist nicht möglich gewesen, dieselbe frei von Xanthon zu erhalten, da selbst bei so schwachen Eingriffen, wie es das Fällen durch Alkalien darstellt, bereits Oxydation und damit Xanthonbildung eintritt.

Bemerkenswerth ist die schon früher erwähnte leichte Ueberführbarkeit des Tetramethyldiamidoxanthons in das Xanthen. Sie gelingt hier schon durch Reduction auf nassem Wege, während bei Xanthon und den Oxyxanthonen dazu eine Destillation mit Zinkstaub nothwendig ist.

Der den Pyroninen eigenthümliche, aus fünf Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom bestehende Ring kehrt bekanntlich in den Phtaleïnen wieder und wurde zuerst von Hrn. R. Meyer für das Fluoresceïn bewiesen.[1]) Für das Xanthon haben ihn zuerst Merz und Weith[2]) angenommen, was später von Hrn. Spiegler[3]) angefochten und daraufhin von den Herren Gräbe und Feer[4]) bewiesen wurde. Das gleiche Ringgebilde kehrt im Pyron und den von ihm sich ableitenden Derivaten wieder. Aus diesem Grunde ist auch von den Entdeckern dieser Farbstoffgruppe, der Firma Leonhardt u. Co., der Name Pyronine für dieselbe gewählt worden, weil in ihnen nach ihrer Bildungsweise und ihren sonstigen Eigenschaften und in Analogie mit anderen Verbindungen ähnlicher Art ein solcher Ring mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden konnte.

Ueber Rosamin.

Condensation von Benzaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol.

Im Jahre 1889 stellten die Herren Heumann und Rey durch Erhitzen von 1 Mol. Benzotrichlorid mit 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol in verdünnter Lösung auf Wasserbadtemperatur einen rothen Farbstoff dar, welcher von ihnen als Rosamin, bezw. als Tetramethylrosamin bezeichnet wurde. Er löst sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll blaurother Farbe und gelber Fluorescenz.[5])

---

[1]) R. Meyer u. H. Hoffmeyer, Ber. 25, 1385, 2118.
[2]) Ber. 14, 192. [3]) Das. 17, 807. [4]) Das. 19, 2607.
[5]) Das. 22, 3001.

Die Reaction vollzieht sich jedenfalls analog der Döbner'schen Darstellung des Malachitgrüns in der Weise, dass zunächst unter Salzsäureaustritt Condensation des Benzotrichlorids mit den 2 Mol. Dimethyl-m-amidophenol eintritt, wobei wahrscheinlich zugleich durch die Einwirkung der nascirenden Salzsäure innere Anhydridbildung stattfindet, und dass dann durch Wanderung des dritten Chloratoms an eine Dimethylamidogruppe die C—N-Bindung und damit die Farbstoffbildung eintreten kann.

$$C_6H_5CCl_3 + 2HC_6H_3{<}^{N(CH_3)_2}_{OH} = C_6H_5CCl{<}\begin{matrix} C_6H_3{<}N(CH_3)_2 \\ \quad O \\ C_6H_3{<}N(CH_3)_2 \end{matrix} + 2HCl + H_2O,$$

daraus

$$C_6H_5 . C{<}\begin{matrix} C_6H_3{<}N(CH_3)_2 \\ \quad O \\ C_6H_3{<}N(CH_3)_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Cl \end{matrix} .$$

Im gleichen Jahre nahmen die Farbenfabriken, vorm. F. Bayer u. Co. Elberfeld ein Patent (D.R.P. Nr. 62574 vom 11. April 1889) zur Darstellung rother basischer Farbstoffe, welches eine Uebertragung der Pyroninpatente auf die aromatischen Aldehyde darstellt. Sie condensirten Benzaldehyd, seine Amido-, Oxy-, Brom- und Nitroderivate mit den dialkylirten m-Amidophenolen und erhielten so tetraalkylirte Diamidophenole der Triphenylmethanreihe, bezw. Substitutionsprodukte derselben, welche durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure (oder Chlorzink) auf Wasserbadtemperatur anhydrisirt und durch weitere Steigerung der Temperatur bei Luftzutritt zu den Farbstoffen oxydirt wurden.

In den Handel scheinen dieselben nicht gekommen zu sein.

Nach der Patentbeschreibung wird die ganze Reihe der genannten Reactionen von der Condensation des Aldehyds und Phenols bis zur Oxydation zum Farbstoff in einer Operation vorgenommen.

Die Condensation von Bittermandelöl und Dimethyl-m-amidophenol wurde in folgender Weise bewirkt: 15 Grm. Dimethyl-m-amidophenol wurden in einem erkalteten Gemisch

von 20 Grm. englischer Schwefelsäure und 120 Grm. H_2O gelöst, dann 120 Ccm. Weingeist und 5,7 Grm. Bittermandelöl zugegeben und die Mischung einen halben Tag lang auf dem Wasserbad erhitzt, bis der Geruch des Aldehyds verschwunden war. Dann wurde dieselbe zur Entfernung etwa noch vorhandenen Bittermandelöls mit Wasserdampf destillirt und mit essigsaurem Natron versetzt, wobei ein sehr voluminöser, röthlich gefärbter Niederschlag ausfällt, welcher nach dem Trocknen aus Benzol krystallisirt wurde.

Man erhält das Condensationsprodukt so in schwach rosa gefärbten Tafeln. Sie schmelzen unter Röthung bei 176°.

1. 0,1348 Grm. Substanz gaben 0,0936 Grm. H_2O u. 0,3771 Grm CO_2.
2. 0,2604 Grm. Substanz gaben bei 16° und 753 Mm. Luftdruck 17 Ccm. N.

	Berechnet für $C_{22}H_{26}N_2O_2$:	Gefunden:
C	76,24	76,26 %
H	7,2	7,7 „
N	7,7	7,5 „.

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, heissem Benzol, leicht in heissem Aceton, Essigäther und Xylol.

Sulfat und Chlorhydrat wurden nur in flockigen, nicht krystallisirenden Niederschlägen erhalten. Auch das Platinchloriddoppelsalz zeigt den gleichen Charakter.

Er lässt sich nach Schotten-Baumann's Methode benzoyliren, wobei die Benzoylverbindung als rosa gefärbte, flockige Ausscheidung erhalten wird, welche allen Krystallisationsversuchen widerstrebte.

Der Körper löst sich in Säuren und Alkalien und wird aus den Lösungen durch vorsichtiges Neutralisiren ausgefällt. Aus saurer Lösung wird er durch essigsaures Natron niedergeschlagen.

Die Verbindung ist ihrer Entstehungsweise nach als ein Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethan, also als ein Dioxyderivat des Leukomalachitgrüns aufzufassen, worin nach Analogie mit den Formaldehydpyroninen und in Rücksicht auf die weiteren Umwandlungen die Hydroxylgruppen in o-Stellung zum Methankohlenstoff des Aldehydrestes stehen:

C_6H_5
CH
$OH \quad HO$.
$N(CH_3)_2 \quad N(CH_3)_2$

Die Ueberführung dieses o-Dioxyleukomalachitgrüns in den entsprechenden Triphenylmethanfarbstoff gelang nicht, da selbst bei Oxydation mit Chloranil in weingeistiger Lösung sofort die rothe, gelbfluorescirende Lösung des Pyronins entsteht, indem die Neigung beider Hydroxylgruppen zur inneren Anhydrisirung auch hier sich geltend macht.

Dagegen giebt das Benzoylderivat, in welchem keine derartige intramolekulare Wasserabspaltung eintreten kann, in schwefelsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd sofort die intensiv grüne Färbung der Farbstoffe der Malachitgrünreihe, so dass also auch hier wie oben beim Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan durch Eintritt der Benzoylreste der Einfluss der Hydroxyle auf die Färbung ausgeschaltet wird und nur die Dimethylamingruppen farberzeugend wirken. Erwärmt man die durch Natronlauge entfärbte Lösung zur Abspaltung der Benzoylgruppen und säuert dann wieder an, so tritt sofort die rothe Färbung und gelbe Fluorescenz des Pyronins auf.

Verhalten des Tetramethyldiamidodioxytriphenylmethans zu conc. Schwefelsäure.

Die innere Anhydrisirung des genannten Condensationsproduktes wurde in derselben Weise wie bei dem Formaldehydpyronin bewerkstelligt. Der Körper wurde langsam in die fünffache Menge englischer Schwefelsäure eingetragen, wobei Selbsterwärmung stattfindet, und dann noch längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

Dann wurde das Ganze in Wasser gegossen, mit Sodalösung nahezu neutralisirt und mit Natronlauge übersättigt, wobei ein blauroth gefärbter, flockiger Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde mit Holzgeist ausgekocht, aus dem viereckige Täfelchen krystallisirten, welche aus Wasser und dann mehrmals aus Holzgeist umkrystallisirt wurden, dem zweckmässig

zuerst noch etwas Natronlauge zugesetzt wird. Das Auflösen in Wasser hatte den Zweck, darin unlösliche Nebenprodukte zu entfernen.

Das Produkt ist in Weingeist, Holzgeist und Wasser beim Erhitzen ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus ersteren in Tafeln, aus Wasser in schwach roth gefärbten, blauschimmernden Nadeln. Sehr schwer löst es sich in heissem Aceton. Gegen Licht ist es in geringem Maasse wie die Leukopyroninbase empfindlich.

Einen bestimmbaren Schmelzpunkt hat es nicht. Auf dem Platinblech schmilzt es unter theilweiser Verflüchtigung und Verbreitung eines Amingeruchs und bildet eine sehr voluminöse Kohle. Es hinterlässt Asche, welche als schwefelsaures Natron erkannt wurde.

Die Analyse ergab, dass der entstandene Körper das Natriumsalz einer Monosulfosäure der Anhydrobase war, dass also bei der Anhydrisirung durch Schwefelsäure auf dem Wasserbad zugleich eine Sulfurirung stattgefunden hatte.

Die Substanz wurde bei 75° im Wasserstoffstrom getrocknet.

0,1551 Grm. Substanz wurden mit Natronkalk geglüht und das entweichende Ammoniak in $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure aufgefangen, von der 1 Ccm. 0,00128 Grm. N anzeigte. Verbraucht wurden 7,6 Ccm. Schwefelsäure, entsprechend 0,009728 Grm. N.

0,0901 Grm. Substanz gaben, mit Aetzkali und Salpeter geschmolzen, 0,0465 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,00639 Grm. S.

0,2097 Grm. Substanz gaben, verascht und mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,0342 Grm. Na_2SO_4.

	Berechnet für $C_{23}H_{23}N_2O . SO_3Na$:	Gefunden:
N	6,28	6,27 %
S	7,18	7,1 „
Na	5,16	5,28 „.

In der Patentbeschreibung von Bayer u. Co., welche die Schwefelsäure gleichzeitig zur Oxydirung des Anhydrokörpers benutzen, ist von einer Sulfurirung nur bei den äthylirten Derivaten die Rede, welche zur Ueberführung in den Farbstoff auf 200°—210° erhitzt werden müssen, während bei den Methylderivaten eine Temperatur von 130°—140° dazu genüge. Da aber, wie oben gezeigt, bei diesen schon, wenn sie auf Wasserbadtemperatur gebracht werden, eine Sulfosäure entsteht,

so werden wir wohl auch das tetramethylirte Rosamin der Farbenfabriken Bayer u. Co. als eine Sulfosäure, wahrscheinlich sogar als eine mehrfache Sulfosäure anzusprechen haben.

Oxydation der Leukosulfosäure zum Farbstoff.

Dieselbe wurde in der Weise durchgeführt, dass der Anhydrokörper in wenig Eisessig gelöst und mit Wasser verdünnt wurde. Erwärmt man nun, setzt etwas Eisenchlorid- oder Nitritlösung zu, dann viel heisses Wasser und lässt langsam erkalten, so scheidet sich der Farbstoff in kleinen zu Bündeln vereinigten Nadeln aus. Diese können in der Art umkrystallisirt werden, dass man sie in wenig Eisessig löst und mit viel Wasser verdünnt, oder sie werden direct aus Eisessig oder aus heissem Wasser oder aus viel Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält sie so in grüngoldig glänzenden Blättchen, aus Eisessig und Wasser in Nadeln.

Die Lösungen in Wasser und Weingeist sind roth mit starker gelber Fluorescenz.

In heisser Natronlauge löst sich die Substanz, aber ohne Fluorescenz; letztere tritt erst beim Uebersättigen mit Säure hervor. In Säuren ist sie ebenfalls löslich.

1. 0,1546 Grm. der aus Eisessig krystallisirten und über Aetzkali und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrockneten Substanz gaben (0,0867 Grm. H_2O) und 0,3699 Grm. CO_2.

2. 0,1089 Grm. aus Alkohol krystallisirter und im Xylolbad getrockneter Substanz gaben 0,057 Grm. H_2O und 0,2591 Grm. CO_2.

3. 0,2298 Grm. der gleichen Substanz gaben 0,1280 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,01758 Grm. S.

	Berechnet für	Gefunden:		
	$C_{23}H_{22}N_2O . SO_3$:	1.	2.	3.
C	65,4	65,25	65,0 %	—
H	5,21	(6,2)	5,8 „	—
S	7,58	—	—	7,6 %.

Die Substanz zeigt keinen Schmelzpunkt. Auf dem Platinblech verkohlt sie unter Aufblähen und verbrennt ohne Rückstand.

Aus der Analyse ergiebt sich, dass wir in dem vorliegenden Körper eine Art Salzbildung zwischen einer Dimethylamingruppe und der Sulfogruppe anzunehmen haben, wofür auch die Farbstoffnatur desselben spricht.

Die Stelle, an welcher die Sulfogruppe eingetreten war,

konnte nicht festgestellt werden, da die Spaltung der Verbindung durch schmelzendes Kali in anderer Richtung verlief. Es wurde dabei nicht die erwartete Oxybenzoësäure erhalten, sondern neben einem Körper, der aus der kalischen Lösung bei Zusatz der berechneten Menge doppeltkohlensauren Natrons ausfiel und nach Umkrystallisirung aus Benzol bei 228° schmolz, Dimethyl-m-Amidophenol und eine stickstoffhaltige Säure.

Da die Formaldehydpyronine unter den gleichen Bedingungen nicht sulfurirt werden, so ist anzunehmen, dass die Sulfogruppe in den Benzaldehydrest eingetreten ist. Der obigen Verbindung würde dann folgende Constitution zukommen:

$$C_6H_4C\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ \end{matrix}\right.\\ \quad\quad >O\\ C_6H_3\left\langle\begin{matrix}\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \quad (C_6H_4\text{—}SO_3\text{—}N), \text{ bezw. } \quad C_6H_4C\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}C_6H_3\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ \end{matrix}\right.\\ \quad\quad >O\\ C_6H_3\left\langle\!\!\left\langle\begin{matrix}\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\right.\right.\end{matrix}\right.\right. \quad (C_6H_4\text{—}SO_3\text{—}N).$$

Auch das Heumann'sche Rosamin lässt sich beim Erhitzen mit der fünffachen Menge englischer Schwefelsäure bereits auf dem Wasserbade sulfiren und liefert eine Sulfosäure, welche der eben beschriebenen in ihren Eigenschaften sehr ähnlich ist. Eine genauere Identificirung beider ist bei dem Mangel scharf hervortretender Merkmale, wie Schmelzpunkt etc. nicht möglich gewesen. Bemerkt sei nur, dass beide beim Erhitzen auf geschmolzener Wood'scher Legierung sich nicht gleich verhalten.

Die im Vorstehenden beschriebenen Farbstoffe der Pyroningruppe leiten sich vom Di- und Triphenylmethan ab.

Die Pyronine der Triphenylmethanreihe haben mit den Phtaleïnen der Phenole und alkylirten Amidophenole den schon früher genannten sauerstoffhaltigen Pyronring gemein, welcher ihre Eigenschaften in bemerkenswerther Weise beeinflusst. Der grüne Farbstoff des Bittermandelölgrüns geht durch Schliessung des Pyronrings in Roth über und weist nun eine starke gelbe Fluorescenz auf. Die letztere ist ja auch beim Fluoresceïn von Hrn. R. Meyer auf die Anwesenheit dieses sauerstoffhaltigen Ringes zurückgeführt werden.[1])

[1]) Ber. 24, 1413.

Noch interessanter ist die Farbstoffbildung bei den Pyroninen des Diphenylmethans. Letzteres selbst und sein Hydrol ist ungefärbt. Dagegen zeigt das Tetramethylderivat des p-Amidobenzhydrols bereits, wie erwähnt, Neigung zur Farbstoffbildung; aber der entstehende Farbstoff ist sehr unbeständig und verbleicht rasch.

In Folge einer weiteren Verkettung beider Phenylreste durch ein Atom Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel wird aber dem unbeständigen, leicht sich weiter verändernden Molekül grössere Festigkeit verliehen, wodurch die Leukokörper sehr echter und haltbarer Farbstoffe erhalten werden. Sind beide Phenyle durch O verbunden, so entsteht die Muttersubstanz der Pyronine, bei Verkettung durch N diejenige der Akridine. Auch schwefelhaltige Körper sind bekannt. So hat die Firma Geigy u. Co. durch Einwirkung von Schwefelsesquioxyd auf Tetraalkyldiamidodiphenylmethan Leukokörper erhalten, welche sich schon in der Schmelze zu blaurothen, ebenfalls fluorescirenden Farbstoffen oxydiren (D.R.P. Nr. 65739 vom 20. Februar 1892).[1]) Ferner hat A. Thauss durch Schmelzen von p-Diamidodiphenylmethan mit Schwefel einen basischen Körper erhalten, welcher diazotirbar ist, also intacte Amidogruppen besitzt und ein braun-violettes Chlorhydrat liefert. Weiteres ist aus der Patentschrift (D.R.P. Nr. 80223 vom 5. Mai 1894)[2]) nicht zu ersehen.

Aehnlich wie beim Diphenylmethan liegt die Sache bei den vom Diphenylamin sich ableitenden Farbstoffen. Die von ihm direct abstammenden Körper der Indamin- und Indophenolreihe sind gegen Säure ungemein empfindlich.

Durch eine weitere Verkettung der Phenylreste, die auch hier den leicht veränderlichen Molekülen ein festeres Gefüge verleiht, entstehen hingegen aus ihm Leukokörper sehr echter und werthvoller Farbstoffe. Bei Eintritt von Schwefel erhalten wir die Lauth'schen Farbstoffe, das Methylenblau, bei Verkettung durch Sauerstoff die Phenoxazinkörper, wie Meldola's Blau. Wird die Verbindung durch ein Stickstoffatom vermittelt, so entstehen die vom Phenazin sich ableitenden Eurhodine, während in den Safraninen, Mauveïnen und Indulinen eine Phenylimidogruppe die beiden Phenylreste verkettet.

---

[1]) Ber. 26, R. 211. [2]) Das. 28, R. 525.

Schliesslich erfülle ich noch die angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Heinrich Meyer, welcher mich bei Fertigstellung der vorliegenden Arbeit unterstützte, für seine ausgezeichnete Hilfeleistung meinen besten Dank zu sagen.

Braunschweig, technische Hochschule, Laboratorium für analytische und technische Chemie.

Untersuchungen aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.

Ueber Chinazolin-Synthesen;

von

C. Paal.

(II. Mittheilung.)

Im Anschluss an die ersten mit M. Busch[1]) und kurz darauf mit Fr. Krecke[2]) ausgeführten Synthesen von sauerstofffreien Dihydrochinazolinen habe ich in der I. Mittheilung[3]) im Verein mit einigen jüngeren Fachgenossen die Ergebnisse von synthetischen Versuchen auf dem genannten Gebiete veröffentlicht, welche den Zweck hatten, die allgemeine Brauchbarkeit der aufgefundenen synthetischen Reaction darzuthun und ferner, Material herbeizuschaffen für ein vergleichendes Studium der physiologischen Wirkungen substituirter Phenyldihydrochinazoline in Beziehung zum Orexin (Phenyldihydrochinazolin), dessen eigenartige, beschleunigende Wirkung auf die Magenverdauung von Prof. F. Penzoldt[4]) zuerst beobachtet und in der Folge von anderen Seiten vielfach bestätigt wurde.

Die in der I. Mittheilung (a. a. O.) angeführten Synthesen verliefen sämmtlich in normaler Weise. Als Ausgangsmaterialien dienten o-Nitrobenzylchlorid und m- und p-substituirte

---

1) Ber. 22, 2683. 2) Das. 23, 2634; 24, 3049.
3) Dies. Journ. [2] 48, 537.
4) Therapeut. Monatsh. 1890, 59 u. 1893, 204; dies. Journ. [2] 48, 541.

Aniline, sowie Allylamin. Die aus diesen entstandenen o-nitrobenzylirten Basen wurden formylirt und lieferten dann bei der Reduction unter gleichzeitiger Wasserabspaltung die betreffenden Dihydrochinazoline:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 \quad CH=O \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_2-N-R\end{cases} + 6H = 3H_2O + C_6H_4\begin{cases}N=CH \\ \quad\;\;\, | \\ CH_2-N.R\end{cases}.$$

Ausnahmen von dem normalen Verlauf der Synthese machten sich, wie in dieser Mittheilung gezeigt werden soll, erst geltend, als orthosubstituirte Aniline in den Kreis der Untersuchung gezogen wurden.

In Gemeinschaft mit Geo. Kromschröder wurde die Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf o-Nitranilin untersucht. Schon die Bildung des o-Nitrobenzyl-o-nitranilins:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2 \\ CH_2-NH\end{cases}\!\!-C_6H_4\,(NO_2)$$

verlief in wenig glatter Weise, die angestrebte Formylirung dieser Substanz gelang auf keine Art. Die Synthese des entsprechenden Chinazolins war daher unausführbar.

Es wurde nun an Stelle des o-Nitranilins o-Phenylendiamin angewandt und ungefähr 40% der theoretischen Ausbeute an o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamin erhalten. Diese Base liess sich formyliren, aber die Formylverbindung entstand in so geringer Menge, dass nur ein Reductionsversuch mit ganz wenig Material ausgeführt werden konnte. Ganz im Gegensatz zu diesen Beobachtungen verläuft die in der I. Mittheilung (a. a. O.) beschriebene Synthese des m-Amidophenyldihydrochinazolins aus Nitrobenzylchlorid und m-Nitranilin in durchaus glatter Weise und ebenso glatt vollzieht sich auch die nachfolgend im experimentellen Theil in Gemeinschaft mit H. Poller mitgetheilte Synthese des p-Amidophenyldihydrochinazolins aus Nitrobenzylchlorid und p-Nitranilin. Im Verein mit W. Schilling wurde ferner die Synthese des o- und p-Anisyldihydrochinazolins bewerkstelligt. Auch

hier nahm die Synthese beim Orthoderivat insofern einen ungewöhnlichen Verlauf, als es gelang, ein Zwischenprodukt, das *o-Amidobenzylformyl-o-anisidin*

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \quad OCH \quad OCH_3 \\ CH_2 - N - C_6H_4 \end{cases}$$

zu isoliren, während bei allen bisher durchgeführten Synthesen die o-Amidobenzylformylbasen nicht fassbar waren, sondern spontan unter Wasserabspaltung die entsprechenden Dihydrochinazoline lieferten.

Das vorstehend erwähnte o-Amidobenzylformyl-o-anisidin erleidet diese Condensation unter Uebergang in o-Anisyldihydrochinazolin beim Erhitzen oder bei Einwirkung von Mineralsäuren. In der Parareihe war ein analoges Zwischenprodukt selbst bei vorsichtigster Reduction der Nitroformylbase nicht zu erhalten, es entstand direct *p-Anisyldihydrochinazolin.*

Aus diesen Beobachtungen ergiebt sich der grosse Einfluss, welchen im Phenylkern in Orthostellung befindliche Substituenten auf den Verlauf der Synthese von substituirten Phenyldihydrochinazolinen ausüben; des Weiteren zeigt sich aber auch, dass nicht nur die Orthostellung an sich, sondern auch die *chemische* Natur des Orthosubstituenten hierbei in Betracht zu ziehen ist und zwar nicht nur bezüglich der Chinazolinbildung selbst, sondern auch hinsichtlich der Entstehung der Ausgangs- und Zwischenprodukte. Während z. B. das in Orthostellung befindliche *Methoxyl* sich der Entstehung des o-Nitrobenzyl-o-anisidins nicht merklich hindernd erweist[1]), verringert sich in Folge Anwesenheit der Nitrogruppe im o-Nitranilin sehr beträchtlich die Ausbeute an o-Nitrobenzyl-o-nitranilin im Vergleich zu den entsprechenden m- und p-Derivaten und die *Formylirung*, welche sich bei letzteren leicht vollzieht, findet bei der Orthoverbindung überhaupt nicht statt. Eine Deutung des anormalen chemischen Verhaltens der im Phenylkern orthosubstituirten Basen vom Typus:

---

[1]) Exacte, vergleichende Messungen der Reactionsgeschwindigkeiten und Ausbeuten bei o-, m- und p-substituirten o-Nitrobenzylbasen sind bis jetzt nicht ausgeführt worden.

$$NO_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}NH\text{—}C_6H_4\text{—}R$$

lässt sich wohl nur geben unter Zugrundelegung stereochemischer Anschauungen, wie sie in neuerer Zeit von verschiedenen Forschern[1]) zur Erklärung einer Reihe von Erscheinungen herangezogen wurden, welche ausschliesslich bei ein- oder zweifach orthosubstituirten, aromatischen Verbindungen, nicht aber in der m- und p-Reihe beobachtet wurden. Die Analogie im Verhalten des o-Nitrobenzyl-o-nitranilins und der zweifach orthosubstituirten aromatischen Carbonsäuren ist augenfällig. Wie nach den eingehenden Untersuchungen V. Meyer's (a. a. O.) in den erwähnten Säuren bei Vorhandensein zweier Substituenten in Orthostellung zum Carboxyl die Esterificirung mittelst Alkohol und Salzsäure ganz oder nahezu unterbleibt, so verhindert die orthoständige Nitrogruppe im Phenylkern des erwähnten Benzylderivates dis Acylirung (Formylirung), nur mit dem Unterschiede, dass in diesem Falle die Anwesenheit schon einer Nitrogruppe genügt, den Austausch des Imidwasserstoffs gegen Säurereste unmöglich zu machen.

Dass die reactionshemmende Wirkung eines Orthosubstituenten abhängig ist von seinem Atom- oder Molekulargewicht, bezw. seiner Masse, geht aus den erwähnten Untersuchungen V. Meyer's, speciell aus der kürzlich mit van Loon[2]) veröffentlichten Studie über „das Fluor und die Esterregel" deutlich hervor. Wie verschieden auch in den o-Nitrobenzylanilinbasen eine orthoständige Nitrogruppe im Gegensatz zu einem in derselben Stellung vorhandenen Amin- oder Methoxylrest sich verhält, ergiebt sich aus dem Vergleich des o-Nitrobenzyl-o-nitranilins mit dem o-Nitrobenzyl-o-phenylen-

[1]) Kehrmann, Ber. 21, 3315; 27, 3344; dies. Journ. [2] 40, 257.
Hantzsch, Ber. 23, 2769.
Küster u. Stallberg, Ann. Chem. 278, 207.
Victor Meyer, Ber. 27, 510, 1580, 3146; 28, 182, 1254, 2773, 3197; 29, 830, 839, 1397.
Baum, Ber. 28, 3207.
Jacobson, Ann. Chem. 287, 118.
Wegscheider, Monatsh. f. Chem. 16, 75; Ber. 28, 1468, 2535.

[2]) Ber. 29, 839.

diamin und -o-anisidin. Im ersteren vernichtet die Nitrogruppe durch ihre Raumerfüllung die Reactionsfähigkeit des Imidwasserstoffs in Bezug auf die Acylirung vollständig, während der Aminrest und das o-Methoxyl den Verlauf der Acylirung nicht wesentlich beeinflussen.[1]) Der hemmende Einfluss des letzteren macht sich erst bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-o-anisidins geltend, indem es in der hierbei entstandenen Amidoformylbase die Condensation der im Benzylrest vorhandenen Amingruppe mit dem Formylrest erschwert und zwar, wenn man von einer rein räumlichen Vorstellung ausgeht, dadurch, dass sich das Methoxyl in die Wirkungssphäre der beiden, bei der Ringschliessung in Betracht kommenden Reste hineinschiebt. Erst durch die Atombewegung steigernde Zufuhr von Wärme, oder unter dem Einfluss von Säuren, welche sich an den Aminrest salzbildend anlagern und dadurch vielleicht das Methoxyl aus der reactionshindernden Stellung verdrängen, tritt die mit Ringschliessung verbundene Condensation zum Chinazolinderivat ein.

Der vorstehend an ein paar Beispielen erörterte Einfluss, welchen orthoständige Substituenten auf den Verlauf der Bildung o-nitrobenzylirter Basen und der Dihydrochinazoline ausüben, macht sich nach den umfassenden Untersuchungen von M. Busch[2]) auch auf dem Gebiete der Tetrahydro- und Tetrahydrothiochinazoline sowie der β-Phentriazine in ähnlicher Weise geltend.

---

[1]) Die überaus schlechte Ausbeute an Formylverbindung bei der Formylirung des o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamins ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass sich in überwiegender Menge ein amorphes Produkt bildet, welches aller Wahrscheinlichkeit nach eine Anhydrobase darstellt, die ihre Entstehung einer inneren Condensation im formylirten o-Phenylendiaminrest verdankt (s. den experiment. Theil). Ob die im Phenylenrest enthaltene orthoständige Amingruppe die Acylirung im Iminrest erschwert, lässt sich nicht wohl feststellen, da, falls der Aminrest zuerst formylirt wird, sich unmittelbar darauf auch die Condensation zur Anhydrobase vollziehen kann:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 & NH \\ & / \\ & CHO \\ CH & —NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 = H_2O + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 & N \\ & /\!\!/ \\ & CH \\ CH_2 & \diagdown N\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

[2]) Dies. Journ. [2] 51, 113; 52, 373; 53, 414.

So fand M. Busch, welcher seine Versuchsergebnisse ebenfalls auf stereochemischer Grundlage deutet, dass Tetrahydrochinazoline von der allgemeinen Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} NH - CH_2 \\ CH_2 - N - C_6H_4 - R \end{cases} ,$$

welche durch Einwirkung von Formaldehyd auf o-amidobenzylirte Basen von der Zusammensetzung:

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 - NH - C_6H_4 - R \end{cases}$$

zu Stande kommen, durch Einwirkung von Mineralsäuren viel leichter in ihre Componenten gespalten werden wie diejenigen Verbindungen, in denen der Substituent R sich nicht in Ortho-, sondern in Meta- oder Parastellung befindet. Noch schärfer tritt der störende Einfluss des o-Substituenten hervor bei der Einwirkung o-substituirter aromatischer Aldehyde auf o-Amidobenzylamin. In diesem Falle entstehen keine Tetrahydrochinazoline, sondern es tritt Condensation ein zwischen den beiden Aminresten der Benzylbase und je einem Aldehydmolekül:

$$C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CH_2 - NH_2 \end{cases} + 2\ R - C_6H_4 - CHO =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} N = CH - C_6H_4 - R \\ CH_2 - N = CH - C_6H_6 - R \end{cases} + 2H_2O.$$

m- oder p-substituirte Aldehyde bilden dagegen mit o-Amidobenzylamin Tetrahydrochinazoline:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2-NH_2} + R\cdot C_6H_4-CHO = C_6H_4{<}^{NH-CH-C_6H_4\cdot R}_{CH_2-NH} + H_2O.$$

Des Weiteren fand Busch, dass Tetrahydrothiochinazoline vom Typus:

$$C_6H_4{<}^{NH-CS}_{CH-N-C_6H_4\cdot R}$$

bei der Reduction mit Natrium eine Sprengung des stickstoffhaltigen Ringes erleiden, im Gegensatz zu den Thiochinazolinen, die den Substituenten R in m- oder p-Stellung enthalten und welche bei gleicher Behandlung unter Elimination des Schwefels Tetrahydrochinazoline liefern. Busch hat ferner gezeigt, dass die Synthese von β-Phentriazinen aus Verbindungen von der Formel:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2-NH-C_6H_4\cdot R}$$

mittelst salpetriger Säure nicht gelingt, ausnahmslos dagegen bei Benzylanilinderivaten, in denen R eine m- oder p-Stelle einnimmt:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{CH_2-NH-C_6H_4\cdot R} + HNO_2 = C_6H_4{<}^{N=N}_{CH_2-N-C_6H_4\cdot R} + 2H_2O.$$

Aus dem Mitgetheilten ergiebt sich, dass in Orthostellung befindliche Substituenten in verschiedenartiger Weise die chemischen Processe bei der Synthese von aromatisch substituirten Chinazolin- und β-Phentriazinderivaten störend zu beeinflussen vermögen, sei es durch vollständige Verhinderung der Synthese, sei es dadurch, dass sie auf die Stabilität der Ringsysteme lockernd wirken und damit eine wesentliche Eigenschaft ringförmiger Atomcomplexe, ihre Beständigkeit gegen chemische Eingriffe, mehr oder minder vollständig aufheben. Zweifellos werden ähnliche Erfahrungen auch bei ringsynthetischen Versuchen auf anderen Gebieten gemacht werden.

VI. Versuche zur Synthese des 3 (n)-o-Amidophenyldihydrochinazolins;

von

Geo. Kromschröder.[1])

o-Nitrobenzyl-o-nitranilid, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NO_2 \qquad\qquad NO_2 \\ CH_2 . NH - C_6H_4.\end{array}\right.$

o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und o-Nitranilin (2 Mol.) wurden innig gemischt und im Oelbade 2 Stunden lang auf 130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die krystallinisch erstarrte Schmelze fein gepulvert und wiederholt mit heisser, sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen. Es blieb ein geringer, unlöslicher Rückstand, welcher sich als die in der Ueberschrift genannte Verbindung herausstellte und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt wurde.

Leider ist die Ausbeute nach diesem Verfahren überaus gering. Etwas günstiger gestaltete sich dieselbe, als die Componenten iu conc. alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas calcinirter Soda mehrere Stunden lang rückfliessend gekocht wurden.

Das unangegriffene o-Nitranilin lässt sich durch mehrmalige Behandlung mit sehr verdünnter Salzsäure oder Essigsäure entfernen. Aus dem Rückstande, der neben dem eigentlichen Reactionsprodukt auch Harz und nicht unbeträchtliche Mengen von unverändertem o-Nitrobenzylchlorid enthält, konnte durch Krystallisation aus Alkohol das o-Nitrobenzyl-o-nitranilin in prächtigen, goldglänzenden, bei 137° schmelzenden Blättern oder Schuppen gewonnen werden, die sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Benzol uud Eisessig lösen. Die Substanz zeigt keine basischen Eigenschaften. Die Ausbeute lässt zu wünschen übrig.

0,181 Grm. Substanz gaben 0,3832 Grm. CO_2 u. 0,0735 Grm. H_2O.
0,2019 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. N bei 14° u. 736 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
C	57,14	57,73 %
H	4,03	4,51 „
N	15,38	15,45 „.

---

[1]) Aus der Dissertation des Verf., Erlangen 1896.

Alle Versuche, die Verbindung zu formyliren, schlugen fehl. Wasserfreie Ameisensäure für sich, wie auch bei Gegenwart wasserentziehender Mittel erwies sich vollständig wirkungslos. Ebenso wenig konnte eine Acetylverbindung durch Erhitzen mit Eisessig, Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid mit und ohne Zusatz von entwässertem Natriumacetat dargestellt werden.

o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamin, $C_6H_4\left<\begin{matrix}NO_2 \\ CH_2.NH.C_6H_4.NH_2\end{matrix}\right.$

Nachdem, wie vorstehend gezeigt, das o-Nitrobenzyl-o-nitranilid der Acylirung einen nicht zu überwindenden Widerstand leistete, wurden Versuche zur Darstellung der oben genannten Verbindung unternommen. Sie wird in Form ihres Chlorhydrates durch zweistündiges Kochen äquimolekularer Mengen von o-Nitrobenzylchlorid und o-Phenylendiamin in conc. alkoholischer Lösung gewonnen. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei des salzsauren Salzes, welches von harzigen Nebenprodukten durch Digeriren mit äther- und salzsäurehaltigem Alkohol befreit wird. Aus dem durch Umkrystallisiren gereinigten Salze erhält man die freie Base durch Behandlung mit Sodalösung als rothe, amorphe Masse, welche nach einiger Zeit krystallinische Form annimmt. Sie wurde in heissem Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und diese durch Zugabe von Aether wieder beseitigt. Nach einiger Zeit beginnt die Abscheidung des o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamins in Gestalt schöner, rother, bei 115° schmelzender Nadeln, welche sich mässig in Alkohol und Aether, leichter in Eisessig, Essigäther, Chloroform und Benzol lösen. Die Ausbeute betrug höchstens 40% der theoretischen Menge.

0,2051 Grm. Substanz gaben 0,4857 Grm. CO_2 u. 0,1012 Grm. H_2O.
0,1988 Grm. Substanz gaben 30 Ccm. N bei 15° u. 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_2$:	Gefunden:
C	64,20	64,58 %
H	5,35	5,48 „
N	17,28	17,37 „.

Die Base lässt sich auch mit Umgehung der Darstellung des freien o-Phenylendiamins aus dem käuflichen Chlorhydrat des letzteren erhalten. Die Componenten (1 Mol. o-Nitro-

benzylchlorid auf 1 Mol. salzsaures Phenylendiamin) werden unter Zusatz der zur Bindung der Salzsäure nöthigen Menge calcinirter Soda in alkoholischer Lösung längere Zeit rückfliessend gekocht. Die weitere Verarbeitung geschieht in der angegeben Weise.

Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}N_3O_2 . HCl$, wie es sich bei der Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf o-Phenylendiamin bildet, stellt in ungereinigtem Zustande graue Krystallkörnchen dar, welche sich schwer in kaltem, leichter in siedendem Alkohol lösen. Durch Krystallisation aus diesem Lösungsmittel erhält man das Salz in weissen, bei 202° schmelzenden Nadeln. Mit Wasser übergossen, färbt es sich in Folge partieller Dissociation roth.

0,1344 Grm. Substanz gaben 0,0703 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{13}H_{13}N_3O_2 . HCl$:	Gefunden:
HCl	13,06	13,31 %.

o-Nitrobenzylformyl-o-phenylendiamin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 & HCO & NH_2\\ & | & |\\ CH_2 & -N- & C_6H_4\end{matrix}\right. .$$

Die Einwirkung wasserfreier Ameisensäure auf o-Nitrobenzyl-o-phenylendiamin verläuft in wenig glatter Weise. Ein Theil der Nitrobase wurde mit der vierfachen Menge conc. Ameisensäure 2—3 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser verdünnt, welches jedoch nur eine minimale Fällung hervorbrachte. Erst nach erfolgter Neutralisation der überschüssigen Säure mit Soda schieden sich amorphe Flocken ab, die sich zu harzigen Klümpchen verdichteten. Der Niederschlag nahm nach einiger Zeit krystallinische Structur an und wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in schwach gelblich gefärbten, dicktafelförmigen Kryställchen vom Schmelzp. 158° erhalten, welche sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel löslich erwiesen.

Die Substanz löste sich in verdünnten Mineralsäuren, besass somit noch basische Eigenschaften. Der Analyse zufolge liegt eine Monoformylverbindung vor. Die Ausbeute beträgt weniger als 10% der Theorie.

0,2865 Grm. Substanz gaben 0,0654 Grm. CO_2 u. 0,13 Grm. H_2O.
0,2265 Grm. Substanz gaben 31,6 Ccm. N bei 19° u. 746 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$:	Gefunden:
C	61,99	62,39 %
H	4,79	5,03 „
N	15,49	15,74 „ .

Im Filtrate von der durch Soda ausgefällten Formylverbindung ist eine zweite Substanz enthalten, welche erst auf Zusatz von conc. Natronlauge in braunen, amorphen Flocken abgeschieden wird. Dieser in überwiegender Menge entstandene Körper löst sich leicht in Alkohol, Essigäther und Benzol, schwerer in Aether. Aber aus keinem Lösungsmittel konnte er in krystallinischer Form gewonnen werden. Nur einmal schieden sich nach sehr langem Stehen kleine, bei 138° schmelzende Kryställchen ab, deren Menge für eine Analyse nicht genügte. Die Hauptmenge der Substanz wurde stets nur in Form einer gelben, gummiartigen Masse erhalten. Unter diesen Umständen wurde auf eine eingehendere Untersuchung verzichtet.

Was die Constitution der bei 158° schmelzenden Formylverbindung betrifft, so kommen für dieselbe folgende Formelbilder in Betracht:

I.

NO_2 NH_2
C_6H_4 HCO C_6H_4
CH_2 — N

II.

NO_2 NH . CHO
C_6H_4 C_6H_4 .
CH_2—NH

Von einer Substanz, die nach einer der beiden Formeln constituirt ist, hätte man erwarten dürfen, dass sie mit grösster Leichtigkeit unter Wasserabspaltung in eine Anhydrobase:

NO_2 N
C_6H_4 HC C_6H_4
CH_2—N

übergehen würde. Eine derartige Condensation wurde aber niemals beobachtet. Vielleicht ist es die in Orthostellung befindliche Nitrogruppe im Benzylrest, welche der Condensation hindernd im Wege steht. Erst wenn die Formylverbindung reducirt wird, erfolgt die Wasserabspaltung. Man darf daher

mit Recht schliessen, dass es der durch Reduction der Nitrogruppe entstandene Aminrest ist, welcher mit dem Formyl reagirt. Nimmt man für die Formylverbindung die Formel I als die richtige an, so ist das Condensationsprodukt als o-Amidophenyldihydrochinazolin aufzufassen.

Unter Zugrundelegung der Formel II hätte sich die Condensation unter Bildung eines neungliedrigen Ringes vollziehen müssen:

$$C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \quad \overset{OC.NH}{H} \\ CH_2 \text{———} NH \end{cases} C_6H_4 + 6H = 3H_2O +$$

$$C_6H_4 \begin{cases} N = CH - NH \\ CH_2 \text{———} NH \end{cases} C_6H_4 ,$$

eine Annahme, die nur sehr wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, da ja erfahrungsgemäss die Bildung von mehr als sechsgliedrigen Kohlenstoff-Stickstoffringen selbst unter günstigen Bedingungen fast niemals stattfindet. So ist beispielsweise das von C. Paal und A. Bodewig[1]) beschriebene o-Amidobenzylformylphenylhydrazin $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \quad NH.CHO \\ CH_2 - N.C_6H_5 \end{cases}$ unter keinen Umständen befähigt, in die einen siebengliedrigen Kohlenstoff-Stickstoffring enthaltende Verbindung

$$C_6H_4 \begin{cases} N \text{—} CH \diagdown \\ \qquad\qquad NH \\ CH_2 - N \diagup - C_6H_5 \end{cases}$$

überzugehen. Die Constitution des o-Nitrobenzylformyl-o-phenylendiamins wird daher mit grosser Wahrscheinlichkeit durch die oben angeführte Formel I veranschaulicht.

o-Amidophenyldihydrochinazolin, $C_6H_4 \begin{cases} N = CH \\ \qquad\quad N.C_6H_4.NH_2 . \\ CH_2 \end{cases}$

Wie vorstehend erwähnt, führt die Reduction des o-Nitrobenzylformyl-o-phenylendiamins zu einer Verbindung, welche

[1]) Ber. 25, 2896.

mit Wahrscheinlichkeit als das gesuchte Chinazolinderivat anzusehen ist.

In Folge der sehr schlechten Ausbeuten an Formylverbindung konnte die neue Base nicht eingehender untersucht werden.

Die Reduction des Formylderivates geschah in alkoholischer Lösung sowohl mit Zinn und Salzsäure, als auch mit Zinkstaub und Salzsäure.

Nach beiden Verfahren wurde die gleiche Substanz erhalten, welche sich aus ätherischer Lösung als undeutlich krystallinische Masse abschied. Durch Krystallisation aus Alkohol wurde sie in schwach gelb gefärbten Kryställchen vom Schmelzp. 165° erhalten, von stark basischen Eigenschaften, leicht löslich in Säuren, wie auch in den meisten organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen.

0,2077 Grm. Substanz gaben 34,3 Ccm. N bei 14° u. 731 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:	Gefunden:
N	18,83	18,67 %.

Das Chlorhydrat ist wenig beständig, es fällt auf Zusatz von Aether zur conc. alkoholischen Lösung des Salzes als weisser, gallertiger Niederschlag, der sich bald zersetzt. Auch das Platindoppelsalz konnte nicht dargestellt werden, da auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base Reduction unter Abscheidung von Platin stattfindet.

Das Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3 . C_6H_3N_3O_7$, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten als gelber, krystallinischer Niederschlag, der sich nur wenig in Alkohol und Eisessig löst. Aus letzterem erhält man das Salz in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 184°.

0,1495 Grm. Substanz gaben 24,5 Ccm. N bei 19° u. 740 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_6O_7$:	Gefunden:
N	18,58	18,33 %.

Das Oxalat, $C_{14}H_{13}N_3 . C_2H_2O_4$, krystallisirt in weissen Nadeln, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und Krystallwasser enthalten.

0,1577 Grm. Substanz gaben 17 Ccm. N bei 21° u. 737 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_4 . 2H_2O$:	Gefunden:
N	12,03	11,89 %.

VII. Synthese des 3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolins;

von

H. Poller.[1])

o-Nitrobenzyl-p-nitranilid, $C_6H_4\left<\begin{matrix}NO_2 & NO_2 \\ CH_2-NH\end{matrix}\right>C_6H_4$

bildet sich beim Erhitzen eines Gemisches von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und p-Nitranilin (2 Mol.) auf 130°—140°, wie auch bei mehrstündigem Kochen der Componenten in conc. alkoholischer Lösung. Letzteres Verfahren lieferte bessere Ausbeuten und ein reineres Produkt. Nach ungefähr dreistündigem, rückfliessendem Sieden beginnt die Ausscheidung der schwer löslichen Nitroverbindung in Form eines krystallinischen Niederschlages, der sich stetig vermehrt. Nach sechsstündiger Einwirkung ist die Reaction beendet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, welcher zur Entfernung des nicht angegriffenen p-Nitranilins in verdünnte Salzsäure (1 Thl. conc. HCl, 3 Thle. H_2O) eingetragen wurde. Den Niederschlag behandelt man hierauf noch zweimal mit sehr verdünnter, heisser Salzsäure und schliesslich mit verdünntem Alkohol. Die Nitroverbindung erwies sich in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur Eisessig und Amylalkohol nehmen sie in der Hitze reichlicher auf. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt die Substanz in prächtigen, bronceglänzenden, grossen Blättern vom Schmelzpunkt 202°. Das o-Nitrobenzyl-p-nitranilid besitzt keine basischen Eigenschaften. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 % der Theorie.

0,1508 Grm. Substanz gaben 0,315 Grm. CO_2 u. 0,066 Grm. H_2O.
0,1197 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 18° u. 747 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_3O_4$:	Gefunden:
C	57,14	56,96 %
H	4,03	4,86 „
N	15,38	15,18 „.

[1]) Aus der Dissertation des Verf., Erlangen 1894.

o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH_2 & NH_2\\ CH_2 & .\ NH\end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Die Darstellung dieser Verbindung durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf p-Phenylendiamin und nachfolgende Reduction gelang nur unvollkommen. Schon die Einwirkung des o-Nitrobenzylchlorids auf das p-Diamin verläuft wenig glatt Es bilden sich, wohl in Folge der oxydirenden Wirkung der Nitrogruppe, gefärbte, amorphe Produkte, aus denen die Nitrobase nur schwierig in reinem Zustande isolirt werden konnte. Aus dem vorstehend beschriebenen o-Nitrobenzyl-p-nitranilid erhält man dagegen das o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin leicht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Die Reaction ist beendet, wenn sich ein Tropfen der fast farblos gewordenen Lösung in sehr verdünnter Salzsäure klar löst. Die neue Base wurde der mit Wasser verdünnten und mit Natronlauge übersättigten essigsauren Lösung durch Aether entzogen. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt die Base als rasch krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich in heissem Wasser, verdünnten Mineralsäuren und fast allen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, leicht löst.

Aus heissem Wasser krystallisirt die Verbindung in fast farblosen Blättchen, aus Benzol-Ligroïn in gut ausgebildeten Krystallen. Beim Stehen der Lösungen an der Luft tritt ziemlich rasch Dunkelfärbung und Verharzung ein.

Der Schmelzpunkt der Amidoverbindung liegt bei 114°.

0,1002 Grm. Substanz gaben 0,2685 Grm. CO_2 u. 0,0665 Grm. H_2O.
0,1192 Grm. Substanz gaben 20 Ccm. N bei 14° u. 746 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{13}H_{15}N_3$:	Gefunden:
C	73,24	73,08 %
H	7,04	7,37 „
N	19,71	19,38 „.

Löst man o-Amidobenzyl-p-phenylendiamin unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein und versetzt mit etwas Eisenchlorid, so tritt intensive Blaufärbung (Methylenblaureaction) ein.

Die ätherische Lösung der Base giebt mit gasförmiger, trockner Salzsäure ein Chlorhydrat, welches an der Luft zerfliesst und nach einiger Zeit verharzt. Aehnliche Eigenschaften zeigt auch das Oxalat.

o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilid,

$$C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2 . N(CHO) — C_6H_4(NO_2)},$$

bildet sich bei vierstündigem Kochen von 1 Thl. o-Nitrobenzyl-p-nitranilin mit 8 Thln. wasserfreier Ameisensäure. Beim Erkalten krystallisirt ein Theil der Formylverbindung aus. Den in Lösung gebliebenen Rest erhält man durch Verdünnen mit Wasser und Abstumpfen eines Theils der überschüssigen Säure mit Soda. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Eisessig umkrystallisirt und so in derben, kurzen, gelblichen Prismen erhalten. Die Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Benzol und schmilzt bei 155°—156°. Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1688 Grm. Substanz gaben 0,3456 Grm. CO_2 u. 0,0681 Grm. H_2O.
0,2037 Grm. Substanz gaben 26,5 Ccm. N bei 18° u. 726 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_5$:	Gefunden:
C	55,81	55,84 %
H	3,65	4,15 „
N	13,95	14,34 „ .

3(n)-p-Amidophenyldihydrochinazolin,

$$C_6H_4 \langle {}^{N = CH}_{CH_2 — N —} C_6H_4 — NH_2.$$

Durch Reduction geht die vorstehend beschriebene Verbindung spontan in das Chinazolinderivat über. Von den verschiedenen Reductionsmitteln erwiesen sich nur Zinn und Salzsäure als brauchbar. Die feingepulverte Formylverbindung wurde in der 5—6fachen Menge Alkohol suspendirt, die doppelte Menge granulirtes Zinn hinzugegeben und in die in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindliche, siedende Mischung conc. Salzsäure portionsweise eingetragen. Der Process ist beendet, wenn die Substanz vollständig gelöst und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Aus der eingeengten

Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das schön krystallisirende Zinndoppelsalz (s. unten) ab. Anfänglich wurde versucht, aus demselben das Zinn durch Schwefelwasserstoff zu entfernen und die Base aus der eingedampften Lösung durch Natronlauge abzuscheiden. Dabei trat jedoch regelmässig beträchtliche Verharzung ein. In fast quantitativer Ausbeute erhält man dagegen die Chinazolinbase durch Zerlegung des Zinndoppelsalzes mit Schwefelammon.

Das Doppelsalz wurde zuerst mit wenig Ammoniak angefeuchtet und dann mit gelbem Schwefelammon in einer Reibschale innig verrieben, mit Wasser verdünnt, filtrirt und der Rückstand nochmals derselben Procedur unterworfen. Der auf dem Filter gesammelte und gut mit Wasser ausgewaschene Rückstand besteht nun neben wenig Schwefel nur aus der freien Base, welche von ersterem durch Lösen in wenig Alkohol getrennt wird. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Chinazolinderivat in schönen weissen, flachen, gefiederten Nadeln vom Schmelzp. 175°, welche sich kaum in Wasser und Ligroïn, leicht in verdünnten Mineralsäuren, Alkohol und Chloroform, schwerer in Essigäther und Benzol lösen. Die Base ist in Lösungen lichtempfindlich und färbt sich nach einiger Zeit roth.

1. 0,2322 Grm. Substanz gaben 0,641 Grm. CO_2 u. 0,131 Grm. H_2O.
   0,1948 Grm. Substanz gaben 32,6 Ccm. N bei 20° u. 742 Mm. Druck.
2. 0,1345 Grm. Substanz gaben 23 Ccm. N bei 21° u. 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,34	75,29 %	—
H	5,83	6,26 „	—
N	18,83	18,68	18,99 %.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{13}N_3 . 2HCl$, fällt auf Zusatz von conc. Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Chinazolinbase in weissen, glänzenden Flittern aus, welche sich schwer in absolutem Alkohol lösen. Aus wässriger Salzsäure krystallisirt das Salz in grossen, weissen, flachen Nadeln, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

1. 0,081 Grm. Substanz gaben 0,0716 Grm. AgCl.
2. 0,5328 Grm. Substanz gaben 0,465 Grm. AgCl.
3. 0,0792 Grm. Substanz gaben 0,0698 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3 . 2HCl . 2H_2O$:	Gefunden: 1.	2.	3.
HCl	21,99	22,48	22,19	22,42 %.

Analyse der wasserfreien Substanz:

0,251 Grm. Substanz gaben 0,523 Grm. CO_2 u. 0,1232 Grm. H_2O.
0,0752 Grm. Substanz gaben 9,6 Ccm. N bei 13° u. 728 Mm.
0,1408 Grm. Substanz gaben 0,1344 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3 . 2HCl$:	Gefunden:
C	56,75	56,82 %
H	5,06	5,45 „
N	14,19	14,44 „
HCl	24,66	24,28 „.

Das wasserfreie Salz beginnt sich bei 230° dunkel zu färben und ist bei 250° vollständig zersetzt. Bei längerem Liegen an der Luft macht sich Rothfärbung bemerklich; rascher vollzieht sich diese Färbung bei der gelösten Substanz.

Das Bromhydrat, $C_{14}H_{13}N_3 . 2HBr$, wurde wie das vorstehend beschriebene Salz dargestellt. Aus Alkohol krystallisirt es auf Zusatz von Aether in weissen, flachen Nadeln. Es ist ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslich. Ueber 260° zersetzt sich die Verbindung.

0,122 Grm. Substanz gaben 0,1184 Grm. AgBr.

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3 . 2HBr$:	Gefunden:
HBr	42,08	41,81 %.

Platindoppelsalz, $C_{14}H_{13}N_3 . H_2PtCl_6$, fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base als gelber, krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich nur wenig in Wasser und Alkohol, etwas leichter in alkoholischer Salzsäure löst. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Doppelsalz unter Abscheidung von Platin. Bei 220° wird es unter Schwarzfärbung zerstört.

0,2614 Grm. Substanz gaben 0,0796 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	30,80	30,45 %.

Das Golddoppelsalz konnte nicht in reiner Form gewonnen werden. Auf Zusatz von Goldchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats erhält man es in gelben, krystallinischen Körnchen, welche sich rasch, namentlich beim Erwärmen, unter Goldabscheidung zersetzen.

Das Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{14}H_{13}N_3 . (HCl . SnCl_2)_2$, bildet sich, wie schon erwähnt, bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-p-nitranilins mit Zinn und Salzsäure. Es wurde

auch aus dem salzsauren Salze der Base und Zinnchlorür dargestellt. Aus conc., wässrig-alkoholischer Lösung krystallisirt es in grossen, halbkugelig gruppirten, flachen, weissen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Aether abgeschieden, wurde das Doppelsalz in Form glänzender Blätter erhalten.

Die Produkte von beiden Darstellungen zeigten den übereinstimmenden Zersetzungspunkt 242°. Die Substanz ist in Wasser löslich.

0,121 Grm. Substanz gaben 0,0546 Grm. SnO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_3Sn_2Cl_6$:	Gefunden:
Sn	34,92	35,46 %.

Oxalat, $C_{14}H_{13}N_3 . C_2H_2O_4$, fällt beim Vermischen der Componenten in alkoholischer Lösung krystallinisch aus. Es löst sich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, concentrisch gruppirten, bei 237° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in heissem Wasser, schwer in Eisessig lösen.

0,1304 Grm. Substanz gaben 0,2958 Grm. CO_2 u. 0,0566 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3O_4$:	Gefunden:
C	61,34	61,86 %
H	4,79	4,82 „ .

Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3(C_6H_2(NO_2)_3 . OH)_2$, wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt und in Gestalt eines krystallinischen, gelben Niederschlages erhalten, der beim Umkrystallisiren aus Eisessig concentrisch angeordnete, seideglänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 199° lieferte. Die Verbindung ist schwer löslich in Wasser und Alkohol.

0,1358 Grm. Substanz gaben 22 Ccm. N bei 19° u. 744 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{26}H_{19}N_9O_{14}$:	Gefunden:
N	18,50	18,22 %.

3(n)-p-Amidophenyltetrahydrochinazolin,

NH, CH_2, C_6H_4, $N . C_6H_4 . NH_2$, CH_2,

bildet sich durch Reduction der Dihydrobase mit überschüssigem, metallischem Natrium in heisser, alkoholischer Lösung. Beim Zerlegen der Reactionsmasse mit Wasser scheidet sich die neue

Base krystallinisch ab und wird aus verdünntem Alkohol oder Essigäther-Ligroïn umkrystallisirt. Man erhält sie so in kleinen, weissen, flachen Nadeln vom Schmelzp. 138°, welche sich fast gar nicht in Wasser und Ligroïn, leicht in Alkohol und Essigäther, schwerer in Aether, Chloroform und Benzol lösen. Die Lösungen färben sich beim Stehen an der Luft rasch violett.

0,2196 Grm. Substanz gaben 0,6008 Grm. CO_2 u. 0,1419 Grm. H_2O.
0,1458 Grm. Substanz gaben 24,4 Ccm. N bei 20° u. 742 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2$:	Gefunden:
C	74,66	74,61 %
H	6,67	7,13 „
N	18,67	18,68 „.

Wie fast alle bisher bekannt gewordenen Tetrahydrochinazoline liefert auch dieses äusserst unbeständige, nicht krystallisirende Salze und Doppelsalze. Das Chlorhydrat wurde aus der mit alkoholischer Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base durch Aether als weisser, flockiger Niederschlag erhalten, der an der Luft rasch verharzt.

Auch das Platindoppelsalz, welches in Gestalt eines braunen, amorphen Niederschlages ausfällt, zersetzt sich fast augenblicklich. Ebenso unbeständig erwiesen sich das Oxalat und Pikrat, die amorphe, dunkelgefärbte, flockige Fällungen darstellen.

VIII. Synthese des 3(n)-o-Anisyldihydrochinazolins;

von

W. Schilling.

o-Nitrobenzyl-o-anisidin, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2 \\ CH_2\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\ .NH\end{matrix}\left.\begin{matrix}OCH_3 \\ \end{matrix}\right\rangle C_6H_4$.

Wenn man o-Nitrobenzylchlorid und o-Anisidin im Verhältniss von 1 Mol. : 2 Mol. in conc., alkoholischer Lösung 5—6 Stunden lang rückfliessend kocht, hierauf mit Natriumacetat und etwas Essigsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und das sich ölig ausscheidende Reactionsprodukt in Aether aufnimmt, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des letzteren ein Gemenge zweier Körper, von denen der eine, in rubinrothen Säulen krystallisirend, die in der Ueberschrift genannte

Nitrobase darstellt, während der andere, welcher in kleinen, gelben Krystallen auftritt, als Bis-o-Nitrobenzyl-o-anisidin (s. unten) erkannt wurde. Beide Körper lassen sich auf Grund ihrer verschiedenen Basicität leicht trennen. Zu diesem Zwecke wird das Gemenge in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Salzsäure und Aether im Ueberschuss versetzt. Es scheidet sich ein Krystallbrei von weissen Nadeln ab, welche aus salzsaurem o-Nitrobenzyl-o-anisidin bestehen. Aus dem alkoholisch-ätherischen Filtrat krystallisirt nach Entfernung des Lösungsmittels die Bis-Verbindung in gelben, derben Tafeln aus. Die Bildung der letzteren Substanz lässt sich vollkommen vermeiden, wenn man auf 1 Mol. o-Nitrobenzylchlorid 3 Mol. o-Anisidin in alkoholischer Lösung unter Zusatz feingepulverter, calcinirter Soda erhitzt. In diesem Falle entsteht nur o-Nitrobenzyl-o-anisidin. Diese Verbindung ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und krystallisirt in prächtigen, glänzenden, rothen Säulen oder länglichen Tafeln mit schiefen Endflächen. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°.

0,167 Grm. Substanz gaben 0,4006 Grm. CO_2 u. 0,0862 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C	65,11	65,42 %
H	5,42	5,73 „.

Das Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$, bildet sich beim Auflösen der Base in überschüssiger Salzsäure. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man es in sternförmig gruppirten, weissen Prismen vom Schmelzp. 158°.

Das Salz ist in Wasser löslich, wobei theilweise Dissociation stattfindet.

0,367 Grm. Substanz gaben 0,187 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$:	Gefunden:
HCl	12,39	12,65 %.

Bis-o-Nitrobenzyl-o-anisidin,

$$\left(C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NO_2\\CH_2\end{matrix}\right.\right)_2 = N . C_6H_4 . OCH_3,$$

entsteht, wie schon erwähnt, bei der Darstellung der Mononitroverbindung in ziemlich geringfügiger Quantität. Als Hauptprodukt erhält man es durch Erhitzen von o-Nitrobenzylchlorid (2 Mol.) mit o-Anisidin (1 Mol.) im Oelbade auf 130°. Die dunkel gefärbte, beim Erkalten krystallinisch erstarrende

Schmelze löst man in heissem Alkohol. Die Bisverbindung krystallisirt daraus in kleinen, derben, intensiv gelb gefärbten Tafeln, welche sich nur mässig in heissem Alkohol, leichtr in Eisessig und Benzol lösen, bei 117° schmelzen und keine basischen Eigenschaften besitzen.

1. 0,192 Grm. Substanz gaben 0,451 Grm. CO_2 u. 0,094 Grm. H_2O.
2. 0,1936 Grm. Substanz gaben 0,454 Grm. CO_2 u. 0,095 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{21}H_{19}N_3O_5$:	Gefunden: 1.	2.
C	64,12	64,06	63,95 %
H	4,83	5,43	5,45 „.

o-Amidobenzyl-o-anisidin, $C_6H_4\langle{}^{NH_2}_{CH_2 . NH}\rangle{}^{OCH_3}C_6H_4$.

Die Darstellung dieser Base geschah durch Reduction des o-Nitrobenzyl-o-anisidins in essigsaurer Lösung mittelst Zinkstaub bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur. Die Reaction ist beendet, wenn die ursprünglich rothe Lösung farblos geworden ist. Die Base wurde dem mit Wasser verdünnten und mit Natronlauge übersättigten Filtrat durch Aether entzogen. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterblieb die Substanz in krystallinischer Form und wurde durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in grossen, weissen, bei 95° schmelzenden, flachen Nadeln erhalten, die sich leicht in verdünnten Mineralsäuren lösen und damit beständige Salze liefern. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0,216 Grm. Substanz gaben 0,582 Grm. CO_2 u. 0,138 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	73,68	73,48 %
H	7,02	7,09 „.

o-Nitrobenzylformyl-o-anisidin, $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CH_2 . N(CHO)-C_6H_4(OCH_3)}$,

wurde durch mehrstündiges Kochen der Mononitrobase mit dem 4—5 fachen Gewicht wasserfreier Ameisensäure dargestellt. Auf Zusatz von Wasser fällt die Formylverbindung als nahezu

farbloses Oel aus, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Es löst sich leicht in Aether und Alkohol und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in grossen, gut ausgebildeten, farblosen, schiefen Prismen vom Schmelzp. 82°. Die Ausbeute beträgt 70% der Theorie.

0,1724 Grm. Substanz gaben 0,395 Grm. CO_2 u. 0,083 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
C	62,93	62,48 %
H	4,89	5,35 „ .

o-Amidobenzylformyl-o-anisidin,

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2 & CHO \\ & | \\ CH_2 . & N — C_6H_4(OCH_3)\end{cases},$$

entsteht durch vorsichtige Reduction der Nitroformylverbindung in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte. Die vom unangegriffenen Zinkstaub abfiltrirte Lösung wird mit Wasser verdünnt und unter guter Kühlung mit Natronlauge übersättigt. Das Reductionsprodukt hinterblieb nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des letzteren in Gestalt kleiner, weisser, öldurchtränkter Nadeln. Die vom Oel befreiten Krystalle lösen sich nur schwierig in Ligroïn, leicht in fast allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus ersterem krystallisirt die Substanz in weissen, langen, zu Bündeln vereinigten Nadeln, die bei 98° schmelzen, aus Aether in zugespitzten Prismen. Das ölige Nebenprodukt ist o-Anisyldihydrochinazolin (s. unten), dessen Bildung sich auch bei vorsichtigster Reduction nie ganz vermeiden liess.

Das o-Amidobenzylformyl-o-anisidin zeigt basische Eigenschaften und löst sich in verdünnten Mineralsäuren. Beim Erwärmen dieser Lösung vollzieht sich die Umwandlung in das eben erwähnte Chinazolinderivat. Derselbe Vorgang findet auch statt, wenn man die Amidoformylverbindung mit Ameisensäure kocht.

1. 0,16 Grm. Substanz gaben 0,416 Grm. CO_2 u. 0,095 Grm. H_2O.
2. 0,215 Grm. Substanz gaben 0,5573 Grm. CO_2 u. 0,124 Grm. H_2O.
3. 0,256 Grm. Substanz gaben 0,662 Grm. CO_2 u. 0,146 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
C	70,82	70,91	70,69	70,52 %
H	6,25	6,59	6,41	6,34 „.

Die Amidoformylbase bildet sich neben viel o-Anisyldihydrochinazolin in geringer Menge auch durch Reduction der Nitroverbindung in alkoholischer Lösung mittelst Zinkstaub und verdünnter Salzsäure bei sehr niedriger Temperatur. Eine Wanderung des Formylrestes von der Imin- zur Amingruppe, wie sie O. Widman[1]) bei anderen acylirten o-Amidobenzylanilinderivaten verschiedentlich beobachtet hat, scheint hierbei nicht einzutreten. Unterlässt man während der Reduction die Kühlung, so entsteht ausschliesslich die Chinazolinbase. Auch durch Erhitzen auf und über ihren Schmelzpunkt wird das o-Amidobenzylformyl-o-anisidin unter Wasserabspaltung in das Chinazolinderivat übergeführt. Man erwärmt so lange, bis die Schmelze auch beim Erkalten ölig bleibt. Löst man das Oel in verdünnter Salzsäure und giebt Platinchlorid hinzu, so erhält man das Platindoppelsalz des Chinazolins als fast weissen Niederschlag, während die o-Amidoformylbase in kalter, verdünnter, salzsaurer Lösung durch Platinchlorid nicht gefällt wird.

3(n)-Anisyldihydrochinazolin, [Strukturformel: C_6H_4 mit N=CH, N–C_6H_4(OCH_3), CH_2].

Wie vorstehend angegeben, bildet sich diese Base aus und neben dem bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-o-anisidins entstehenden o-Amidobenzylformyl-o-anisidin. Auch durch Einwirkung von conc. Ameisensäure auf das schon beschriebene o-Amidobenzyl-o-anisidin wurde als Hauptprodukt die Chinazolinbase erhalten. Die Darstellung des mit der vorstehend beschriebenen o-Amidoformylbase isomeren o-Formylamidobenzyl-o-anisidins aus o-Amidobenzyl-o-anisidin und Ameisensäure gelang nicht.

In glatter Weise entstand ferner das Anisyldihydrochinazolin durch Reduction des o-Nitrobenzylformyl-o-anisidins in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure. Aus der nach

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 343.

beendeter Reaction eingeengten Lösung krystallisirt nach einiger Zeit das Zinndoppelsalz (s. unten). Die aus diesem in bekannter Weise dargestellte Base wurde als fast farbloses Oel erhalten, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Auch das nach den anderen schon erwähnten Methoden dargestellte Anisyldihydrochinazolin blieb stets ölig. Von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Ligroïn ausgenommen, wird es leicht und reichlich gelöst. Mit Mineralsäuren verbindet sich die Base zu beständigen Salzen. Sie ist in grösseren Mengen, selbst im luftverdünnten Raum, nicht unzersetzt destillirbar. Die Ausbeute beträgt ungefähr 80 % der theoretischen Menge.

0,199 Grm. Substanz gaben 0,551 Grm. CO_2 u. 0,112 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden:
C	75,63	75,51 %
H	5,88	6,25 „.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$, wurde sowohl aus dem Zinndoppelsalz, als auch aus der freien Base dargestellt. Es krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, fächerartig angeordneten Blättern, aus Alkohol-Aether in weissen, bei 128° schmelzenden Nadeln.

0,3296 Grm. Substanz gaben 0,171 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,29	13,19 %.

Das Zinnchlorürdoppelsalz, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl.SnCl_2$, krystallisirt aus der durch Reduction der Nitroformylverbindung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen, eingeengten, alkoholischen Lösung in grossen, farblosen, bei 140° schmelzenden Tafeln, welche sich leicht in verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol und heissem Wasser lösen.

0,184 Grm. Substanz gaben 0,059 Grm. SnO_2.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OSnCl_3$:	Gefunden:
Sn	25,46	25,23 %.

Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$. Dieses Salz fällt beim Mischen alkoholischer Lösungen von Chinazolinbase und Pikrinsäure als gelber Niederschlag, welcher aus heissem Alkohol in gelben, bei 197° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

0,094 Grm. Substanz gaben 13 Ccm. N bei 22° u. 735 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_3$:	Gefunden:
N	14,99	15,14 %.

3(n)-o-Anisyltetrahydrochinazolin,

$$C_6H_4 \begin{cases} NH - CH_2 \\ CH_2 - N . C_6H_4 . OCH_3 \end{cases}$$

Wird das ölige o-Anisyldihydrochinazolin in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium reducirt, so scheidet sich die Tetrahydrobase beim Zersetzen der erstarrten Reductionsflüssigkeit mit Wasser krystallinisch ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigäther und Benzol. Aus verdünntem Alkohol wurde sie in Gestalt weisser, sternförmig gruppirter Nadeln erhalten, die bei 96° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 % der theoretisch geforderten Menge.

0,145 Grm. Substanz gaben 0,398 Grm. CO_2 u. 0,096 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	75,00	74,86 %
H	6,67	7,35 „.

IX. Synthese des 3(n)-p-Anisyldihydrochinazolins;

von

W. Schilling.

o-Nitrobenzyl-p-anisidin, $C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_2 . NH - C_6H_4 - OCH_3 \end{cases}$,

wurde durch mehrstündiges, rückfliessendes Kochen von o-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.) und p-Anisidin (2 Mol.) in conc. alkoholischer Lösung gewonnen. Nach beendigter Einwirkung verdünnt man mit Wasser und giebt Natriumacetat und Essigsäure hinzu. Das essigsaure Salz des nicht in Reaction getretenen p-Anisidins bleibt gelöst, während das Reactionsprodukt als rothes Oel ausfällt, welches mit Aether extrahirt, nach dem Abdestilliren des letzteren nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, in Ligroïn sehr schwer löslich und wird von den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prächtigen, hellscharlachrothen, grossen Blättern, aus Aether in gut ausgebildeten, rothen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 73°. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ.

0,1974 Grm. Substanz gaben 0,4684 Grm. CO_2 u. 0,0887 Grm. H_2O.
0,1268 Grm. Substanz gaben 12,5 Ccm. N bei 19° u. 740 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3$:	Gefunden:
C	65,11	64,71 %
H	5,42	4,99 „
N	10,85	11,03 „.

Aus den Mutterlaugen vom auskrystallisirten o-Nitrobenzyl-p-anisidin scheiden sich neben diesem Körper kleine, gelbe, krystallinische Körnchen in sehr geringer Menge ab, welche nicht weiter untersucht wurden. Diese Substanz ist jedenfalls als Bis-o-Nitrobenzyl-p-anisidin anzusehen.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$. Die Mononitrobase verbindet sich leicht mit Salzsäure zu einem weissen, in Salzsäure und Alkohol ziemlich schwer löslichen Salz, welches durch viel Wasser zum Theil dissociirt wird. Aus Alkohol-Aether krystallisirt es in weissen, bei 185° schmelzenden Nadeln.

0,2706 Grm. Substanz gaben 0,1339 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_3 . HCl$:	Gefunden:
HCl	12,39	12,58 %.

o-Nitrobenzylformyl-p-anisidin,

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}NO_2 \quad CHO \\ \qquad\quad\;\; | \\ CH_2 . N-C_6H_4 . OCH_3\end{array}\right.,$$

bildet sich leicht bei vierstündigem Kochen der vorstehend beschriebenen Nitroverbindung mit dem vierfachen Gewicht wasserfreier Ameisensäure. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und die überschüssige Säure mit Soda grösstentheils neutralisirt. Hierbei fällt die Formylverbindung als dickes, bräunlich gefärbtes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel aus. Nach Behandlung der alkoholischen Lösung mit Thierkohle erhält man die neue Verbindung bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels in farblosen, durchsichtigen,

kurzen Säulen vom Schmelzp. 69°, leicht löslich in der Wärme in Schwefelkohlenstoff, Aether, Alkohol, Eisessig, Essigäther und Benzol. Die Substanz besitzt keinerlei basische Eigenschaften.

0,0992 Grm. Substanz gaben 9,2 Ccm. N bei 21° u. 741 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O_4$:	Gefunden:
N	9,79	10,29 %.

3(n)-p-Anisyldihydrochinazolin,

$$C_6H_4 \begin{cases} N = CH \\ CH_2 - N - C_6H_4 - OCH_3. \end{cases}$$

Die Ueberführung der Formylverbindung in das Chinazolinderivat gelingt am glattesten mittelst Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure. Andere Reductionsmittel, z. B. Zinn und Salzsäure, liefern nur mangelhafte Ausbeuten. Zur Darstellung der Chinazolinbase wurde die Formylverbindung in wenig Alkohol gelöst, Zinkstaub im Ueberschuss zugegeben und in kleinen Antheilen Salzsäure zufliessen gelassen. Die Reaction verläuft am besten bei einer 30° nicht überschreitenden Temperatur.

Aus der vom Zinkstaub befreiten, eingeengten Lösung krystallisirt das Chlorzinkdoppelsalz des Chinazolins. Die freie Base erhält man am einfachsten, wenn man, ohne die Krystallisation des genannten Doppelsalzes abzuwarten, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Natronlauge übersättigt und die ölig ausfallende Base mit Aether extrahirt. Bei langsamer Verdunstung des Lösungsmittels erhält man das p-Anisyldihydrochinazolin in gut ausgebildeten, dicken, durchsichtigen Tafeln, die sich leicht in Alkohol, Essigäther und Benzol lösen und bei 115° schmelzen. Ein Theil der Base bleibt ölig und wird zur Reinigung vortheilhaft in das gut krystallisirende Chlorhydrat (s. unten) übergeführt und aus diesem die nun vollständig krystallinische Base regenerirt.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 80% der Theorie.

1. 0,1308 Grm. Substanz gaben 0,3643 Grm. CO_2 u. 0,0706 Grm. H_2O.
   0,1497 Grm. Substanz gaben 16 Ccm. N bei 24° u. 739 Mm. Druck.
2. 0,175 Grm. Substanz gaben 0,482 Grm. CO_2 u. 0,088 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O$:	Gefunden: 1.	2.
C	75,63	75,95	75,12 %
H	5,88	5,99	5,54 „
N	11,76	11,64 %	—.

Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$, scheidet sich auf Zusatz von conc. Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in feinen, weissen Nadeln ab, die sich in Wasser und heissem Alkohol ziemlich leicht lösen.

Aus Alkohol-Aether erhält man sternförmig gruppirte Prismen vom Schmelzp. 237°. Die wässrige Lösung des Salzes schmeckt bitter und brennend.

0,21 Grm. Substanz gaben 0,11 Grm. AgCl.

	Berechnet für $C_{15}H_{14}N_2O.HCl$:	Gefunden:
HCl	13,08	13,32 %.

Das Chlorzinkdoppelsalz, $C_{15}H_{14}N_2O.HCl.ZnCl_2$, bildet sich, wie schon angegeben, bei der Reduction des o-Nitrobenzylformyl-p-anisidins mit Zinkstaub und Salzsäure. Aus conc. alkoholischer Lösung krystallisirt es in weissen Tafeln, leicht löslich in der Wärme in Wasser und Alkohol.

0,136 Grm. Substanz gaben 0,031 Grm. ZnS.

	Berechnet für $C_{15}H_{15}N_2OZnCl_3$:	Gefunden:
Zn	15,83	15,28 %.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2O.HCl)_2PtCl_4$. Platinchlorid erzeugt in der conc. alkoholischen Lösung des Chlorhydrats einen gelben, krystallinischen Niederschlag, welchen man durch rasches Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem, siedendem Alkohol in goldgelben, durchscheinenden Blättchen erhält, die sich schwer in Wasser lösen. Wird die Verbindung längere Zeit damit erhitzt, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Platin ein.

0,176 Grm. Substanz gaben 0,0386 Grm. Pt.

	Berechnet für $C_{30}H_{30}N_4O_2PtCl_6$:	Gefunden:
Pt	22,08	21,93 %.

Das Pikrat, $C_{15}H_{14}N_2O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$, fällt beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Base und Pikrinsäure in kleinen, gelben Nadeln aus, welche sich schwer in Alkohol, leichter in heissem Eisessig lösen. Aus diesem krystallisirt das

Salz in concentrisch gruppirten, gelben, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 181°.

0,208 Grm. Substanz gaben 27,4 Ccm. N bei 17° u. 743 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_5O_3$:	Gefunden:
N	14,99	14,94 %.

p-Oxyphenyldihydrochinazolin, C_6C_4 [N, CH, N—C_6H_4.OH, CH_2]

Concentrirte Bromwasserstoffsäure spaltet das Anisyldihydrochinazolin in Brommethyl und die in der Ueberschrift genannte Phenolbase. Die Chinazolinbase wurde behufs Spaltung mit dem fünffachen Gewicht conc. Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzen Rohr 1 Stunde lang auf 130° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat der Oxybase in weissen Nadeln aus. Der Röhreninhalt wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge in geringem Ueberschuss versetzt, wobei eine geringe Menge eines krystallinischen Körpers ungelöst bleibt. Anfänglich wurde versucht, die Oxybase durch Einleiten von Kohlensäure in die alkalische Lösung abzuscheiden. Da dieses Verfahren längere Zeit in Anspruch nimmt und die Verbindung in alkalischer Lösung äusserst leicht zersetzlich ist, so war die Fällung dunkel gefärbt und enthielt viel harzige Beimengungen. In reinem Zustande erhält man dagegen die Substanz, wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, bis die zuerst entstandene, weisse, krystallinische Fällung wieder verschwunden ist, und nun Sodalösung hinzufügt. Das krystallinisch ausfallende Chinazolinderivat wird rasch abfiltrirt und aus Alkohol, in dem es sich nur mässig löst, umkrystallisirt. Man erhält es so in kleinen, gelblich gefärbten, harten Prismen, welche in trocknem Zustande luftbeständig sind. Sie schmelzen bei 235° und lösen sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und ätzenden Alkalien, nur schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln.

0,178 Grm. Substanz gaben 0,49 Grm. CO_2 u. 0,091 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
C	75,00	75,06 %
H	5,35	5,68 „ .

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag, der rasch krystallinisch

wird und aus verdünntem Alkohol in kurzen, orangerothen Nädelchen krystallisirt.

Das bei der Zersetzung der Anisylbase mittelst Bromwasserstoff entstandene, schon erwähnte Nebenprodukt ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in schönen, weissen Blättern. Die Substanz ist bromhaltig.

Sie wurde anfänglich für das von Fr. Koch und dem Einen von uns schon beschriebene p-Bromphenyldihydrochinazolin[1]) gehalten, welches aus der Oxybase leicht durch Eintritt von Brom für Hydroxyl entstehen konnte.

Die beiden Körper sind jedoch nicht identisch, denn das Nebenprodukt schmilzt constant bei 105°, während der Schmelzpunkt des Chinazolinderivates bei 142° liegt. Eine nähere Untersuchung der bei 105° schmelzenden Substanz war der geringen Menge wegen nicht möglich.

3(n)-p-Anisyltetrahydrochinazolin,

NH

C_6H_4 — CH_2

$N . C_6H_4 . OCH_3$,

CH_2

wurde in bekannter Weise durch Reduction der siedenden alkoholischen Lösung der Dihydrobase mit Natrium dargestellt. Beim Verdünnen der Reactionsmasse mit Wasser fällt das neue Reductionsprodukt krystallinisch aus. Durch Krystallisation aus mässig verdünntem Alkohol erhält man es in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 134°, welche in der Wärme leicht von den meisten organischen Lösungsmitteln aufgenommen werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,238 Grm. Substanz gaben 0,654 Grm. CO_2 u. 0,149 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O$:	Gefunden:
C	75,00	74,94 %
H	6,66	6,94 „.

Auch dieses tetrahydrirte Chinazolinderivat liefert keine krystallisirbaren Salze. Das Chlorhydrat bildet eine klebrige, gummiartige Masse. Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base einen gelben Niederschlag, der nach kurzer Zeit vollständige Zersetzung erleidet. Ebenso wenig gelang es, ein krystallisirtes Oxalat oder Pikrat zu erhalten.

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 549.

Ueber das Verhalten der Chinonimidfarbstoffe gegen nascirendes Brom;

von

W. Vaubel.

Anschliessend an meine Arbeiten über die Bromaufnahme der Triphenylmethanfarbstoffe theile ich hier die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener anderer Farbstoffe, die zur grossen Klasse der Chinonimidfarbstoffe gehören, mit. Ueber die Benutzung der hier erhaltenen Resultate zwecks Aufstellung einer Configuration der Chinonimidfarbstoffe ist in der folgenden Arbeit Näheres mitgetheilt.

Phenosafranin nimmt vier Atome Brom auf. Die Aufnahme erfolgt ziemlich rasch. Jedoch ist die Endreaction wegen der intensiven Rothfärbung schlecht zu erkennen. Eine Substitution von vier Atomen Brom lässt sich sowohl durch die symmetrische Formel

als auch durch die asymmetrische

erklären. Je zwei Atome Brom dürften wohl in die Orthostellungen zu den Amidogruppen treten.

Indazin, , nimmt ein Atom Brom auf, jedoch nur langsam. Die Endreaction ist schlecht

erkennbar wegen der blauen Färbung; das Bromid scheidet sich direct aus.

Rosindulin, (N, NH, N, C_6H_5), nimmt glatt ein Atom Brom auf, die Endreaction ist gut erkennbar. Der ihm von O. Fischer und E. Hepp[1]) zuertheilten Constitution gemäss müsste das Brom in o-Stellung zur Imidgruppe treten.

Rosindulindisulfosäure nimmt trotz der durch Zusatz von Salzsäure hervorgerufenen Ausscheidung ziemlich rasch Brom auf. Wegen der Unreinheit des Präparates war es jedoch nicht möglich, eine genaue Bestimmung auszuführen, ebenso wenig konnte eine Abspaltung von Schwefelsäure sicher nachgewiesen werden.

Rosindon, (N, O, N, C_6H_5), verhält sich wie das Rosindulin. Die Aufnahme des einen Atom Broms erfolgt sehr rasch. Das Bromid scheidet sich direct in Form rother Flocken aus, und die Endreaction ist gut erkennbar. Ein mit dem hier erhaltenen wahrscheinlich identisches Monobromid ist bereits von O. Fischer und E. Hepp[2]) beschrieben worden. Wahrscheinlich erfolgt der Eintritt des Broms in die freie o-Stellung zum Sauerstoffatom.

Magdalaroth konnte ich leider im Handel nicht in genügender Reinheit erhalten. Statt desselben scheint häufig Erythrosin verkauft zu werden.

---

[1]) Ann. Chem. 256, 233. [2]) Das. 262, 243.

Meldola's Blau,

N
$(H_3C)_2N$
Cl
O

, nimmt anscheinend das Brom leicht auf, und scheidet sich das Bromid direct aus. Die Endreaction ist jedoch der intensiven Blaufärbung wegen schlecht zu erkennen.

Methylenblau,

N
$(H_3C)_2N$
S
$N(CH_3)_2$
Cl

, nimmt entsprechend dem Verhalten des Dimethylanilins nur ein Atom Brom auf. Die Ammoniumgruppe kommt also nicht zur Wirksamkeit. Das Bromid scheidet sich als kupferrothe, glänzende Masse aus. Die Endreaction ist gut erkennbar.

Resorufin[1]),

N
O
O
OH

, giebt beim Behandeln mit Brom ein Tetrabromresorufin. Ebenso verhält sich Resazurin, dem nach Nietzki[2]) die Formel

O
N
O
O
OH

zukommt.

---

[1]) Bindschedler u. Busch, D.R.P. Nr. 14622.
[2]) Ber. 24, 3360.

Ueber die Configuration der Chinonimidfarbstoffe;

von

W. Vaubel.

Durch die Arbeiten einer grossen Zahl von Forschern ist die Kenntniss der Chinonimidfarbstoffe sehr vermehrt worden. Trotzdem fehlt es an einer völligen Klärung der hier obwaltenden Verhältnisse, und, wie ich im Folgenden ausführen werde, erst durch Anwendung der stereochemischen Betrachtungsweise gelingt es, alles in befriedigender Weise zu erklären.

Unter Berücksichtigung der von Nietzki[1]) gegebenen Eintheilung sowie der von den auf dem Gebiete der Chinonimidfarbstoffe thätigen Chemiker gefundenen Resultate, gestatte ich mir, diese Verbindungen in folgenden Abtheilungen anzuordnen.

I. Farbstoffe ohne Azinring. Hierzu gehören Indamine, $HN = C_6H_4 = N - C_6H_4NH_2$, und Indophenole, $O = C_6H_4 = N - C_6H_4NH_2$.

II. Farbstoffe mit dem Azinring, $C_6H_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_4$, bei welchen ein Stickstoffatom durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt sein kann. Diese zweite Klasse beschäftigt uns hier hauptsächlich. Sie lässt sich wieder in mehrere Unterabtheilungen zerlegen.

1. Solche Körper, bei denen wir eine unveränderliche Bindung der Azinstickstoffatome annehmen müssen. Hierzu ist nur das Phenazin selbst zu rechnen.

2. Solche Farbstoffe, bei denen neben der Form mit dem unveränderten Phenazinring noch eine isomere vorkommen kann. Zu diesen gehören die Eurhodine und Eurhodole.

Während bei den ersteren bisher nur über Reactionen der Form mit unverändertem Azinring berichtet worden ist, zeigen die Eurhodole ein Verhalten, das für beide Formen passt. Wir haben also hier folgende Formeln anzunehmen:

---

[1]) Ch. d. org. Farbstoffe. 2. Aufl.

und .

Ich gebe hier in allen Fällen eine p-Chinonbindung als einfache Bindung der betreffenden Atome, da mir dieselbe aus später zu erörternden Gründen die richtigere zu sein scheint.

Bei den Eurhodinen sind, wie schon erwähnt, nur Reactionen der einen Form beobachtet worden.

Die Aminogruppen lassen sich aus dem symmetrischen Diaminophenazin, , aus dem Toluylenroth, , aus der Verbindung u. s. w. leicht durch Behandlung mit salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol abspalten.

Bei den Eurhodolen sind dagegen folgende Beobachtungen gemacht worden. Wie Kehrmann und Messinger[1]) gefunden haben, liefert das Oxynaphtophenazin, , beim Behandeln mit Jodmethyl zwei isomere Methyläther, von denen der eine die Methylgruppe am Sauerstoff, der andere am Stickstoff enthält. Diese beiden Forscher schliessen deshalb auf eine Tautomerie des Körpers im Sinne der beiden Formeln:

$$HOC_{10}H_5\langle N_2 \rangle C_6H_4 \quad \text{und} \quad O{=}C_{10}H_5\langle N_2 \rangle C_6H_4.$$

[1]) Ber. 24, 2167.

Nietzki (S. 201) meint, eine solche Annahme sei zwar nicht ganz unberechtigt, aber doch nicht nothwendig. „Die Muttersubstanz müsse jedenfalls eine Azoniumbase,

$$C_{10}H_6\langle \overset{N}{\underset{N(OH)(CH_3)}{|}} \rangle C_6H_4,$$

sein. Trete aber in einen solchen Körper eine saure Gruppe, wie die Sulfon-, Carboxyl- oder Hydroxylgruppe, so müsse nothwendig eine Salzbildung zwischen derselben und der stark basischen Ammoniumgruppe erfolgen, und der entstandene Körper könne die folgende Constitution besitzen:

$$C_{10}H_5\langle \overset{N}{\underset{N}{}} \rangle C_6H_4 \text{ (}C_{10}H_5\text{—O—N)}.\text{“}$$

Jedoch scheint mir die Annahme einer directen Umlagerung, entsprechend wie sie Kehrmann und Messinger geben, die einfachere zu sein. Diesem Verhalten der Eurhodole entsprend wäre es vielleicht möglich, dass gewisse Eurhodinderivate bei der Alkylirung ein gleiches Verhalten zeigten. Deshalb dürfen wir, obgleich Derartiges bisher noch nicht beobachtet worden ist, beide Farbstoffklassen nicht von einander trennen. Von einer räumlichen Darstellung dieser Körper sehe ich vorerst ab, da sie derjenigen sehr ähnlich ist, wie ich sie bei den Safraninen anführen werde.

3. Als weitere Unterabtheilung haben wir nun **solche Farbstoffe, bei denen eine unveränderte Phenazinbindung nicht mehr vorhanden ist, bei denen jedoch zwei isomere Formen möglich sind.** Hierher gehören **Safranine, Magdalaroth, Mauveïne und Rosinduline.**

In betreff dieser Farbstoffe verdienen folgende Beobachtungen Berücksichtigung.

a) Die beiden Aminogruppen des Phenosafranins,

$$HNC_6H_4\langle \overset{N}{\underset{N(C_6H_5)}{}} \rangle C_6H_4NH_2,$$

verhalten sich bei der Diazotirung nicht gleichmässig. Nach Nietzki[1]) lässt sich die zweite Amino-, bezw. die Imidgruppe nur in concentrirter Schwefelsäure diazotiren, während Jaubert[2]) dies nicht beobachten konnte und deshalb annimmt, das Phenosafranin besitze nur eine diazotirbare Aminogruppe. Für letztere Ansicht spricht auch der Umstand, dass sich das Aposafranin,

[1]) Ber. 16, 464. [2]) Das. 28, 507.

$$HNC_6H_3\langle{N \atop N}\rangle C_6H_4, \quad (N-C_6H_5)$$

nicht diazotiren lässt. O. Fischer und E. Hepp[1]) verneinen ebenfalls die Diazotirbarkeit und glauben[2]), dass sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aposafranin Nitroprodukte bilden. Vor Kurzem gab nun Nietzki[3]) der Ansicht Ausdruck, dass das Entstehen einer Diazoverbindung unter den gegebenen Umständen nur schwierig zu erkennen sein dürfte.

b) Nietzki und Otto[4]) fanden, dass die Phenosafraninbase wasserhaltig ist und zwar ungefähr 1 Mol. Wasser enthält. Beim Erwärmen auf 150° verliert sie $^1/_2$ Mol. Wasser und bei wiederholtem Krystallisiren aus heissem Wasser ihren ganzen Wassergehalt. Der Uebergang der wasserhaltigen Base in das Anhydrid wäre folgendermassen zu formuliren:

$$HNC_6H_3\langle{N \atop N(C_6H_5)(HO)(H)}\rangle C_6H_4NH_2 = HNC_6H_3\langle{N \atop N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4NH_2 + H_2O.$$

Die von Fischer und Hepp[5]) ausgeführte Analyse der Aposafraninbasen, ergab Resultate, die für weniger als $^1/_2$ Mol. H_2O stimmen, weshalb diese Forscher meinen, das Aposaframin sei als wasserfrei zu betrachten.

Das Rosindulinchlorid liefert nach Kehrmann[6]) eine Base, die bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, noch bei 100° genau 1 Mol. Wasser verliert.

Trotzdem nun Jaubert[7]) auf Grund der Beobachtung, dass salzsaures Phenosafranin erst bei 150° analysentrocken wird, annimmt, der Wassergehalt der Phenosafraninbase sei als Feuchtigkeit oder Krystallisationswasser aufzufassen, scheint jedenfalls die Thatsache festzustehen, dass diese Verbindungen in der Form ihrer Basen sehr schwer das Wasser verlieren, was immerhin etwas zu Gunsten der Azoniumformel spricht.

c) Nach meinen Beobachtungen nimmt Phenosafranin vier Atome Brom auf. Dem Verhalten des Resorufins bei der Bromirung entsprechend, müssen wir unter Zugrundelegung

---

1) Ber. 29, 362. 2) Das. 21, 1593. 3) Das. 29, 1445.
4) Das. 21, 1593.
5) Ann. Chem. 286, 188.
6) Chem. Ztg. 1895, 1229.
7) Ber. 28, 1583.

der Azoniumformel den Vorgang in folgender Weise wiedergeben:

$$HN-C_6H_3\left\langle{N \atop N(Cl)(H)(C_6H_5)}\right\rangle C_6H_3NH_2 + 8\,Br =$$

$$\begin{matrix}Br_3\\H\end{matrix}\!\!>N-C_6H_3\left\langle{N(Br) \atop N(Cl)(H)(C_6H_5)}\right\rangle C_6HBr_2NH_2 + 2\,HBr;$$

$$\begin{matrix}Br_3\\H\end{matrix}\!\!>N-C_6H_3\left\langle{N(Br) \atop N(Cl)(H)(C_6H_5)}\right\rangle C_6HBr_2NH_2 = \begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\!\!>N-C_6HBr_2\left\langle{N(Br) \atop N(Cl)(H)(C_6H_5)}\right\rangle C_6HBr_2NH_2 =$$

$$HNC_6HBr_2\left\langle{N \atop N(Cl)(H)(C_6H_5)}\right\rangle C_6HBr_2NH_2 + 2\,HBr.$$

In gleicher Weise lässt sich der Vorgang bei der Bromirung des Rosindulins, sowie des Rosindons, die beide ein Atom Brom aufnehmen, formuliren.

d) Zu Gunsten der Azoniumformel des Safranins macht Nietzki (S. 218) geltend, dass das Diacetylsafranin sehr stark basische Eigenschaften besässe. Nach Umgestaltung der p-Chinonformel in entsprechender Weise können wir das Diacetylderivat durch folgende Formel:

$$OH_3C_2NC_6H_3\left\langle{N \atop N(H)(Cl)(C_6H_5)}\right\rangle C_6H_3NHC_2H_3O,$$

wiedergeben. Diese zeigt keine Veränderung gegenüber der Formel des Phenosafranins,

$$HNC_6H_3\left\langle{N \atop N(H)(Cl)(C_6H_5)}\right\rangle C_6H_3NH_2,$$

weshalb auch keine Verminderung der Basicität zu erwarten ist. Hinsichtlich des Diacetylsafranols ist zu bemerken, dass

dasselbe nach Jaubert's Untersuchungen[1]) nicht existirt. Vielmehr liegt ein Monoacetylderivat vor.

e) In betreff der von Nietzki vermeintlich dargestellten, aber von Schraube und Körner[2]) angezweifelten verschiedenen Dimethyl-, bezw. Diäthyläther des Phenosafranins giebt dieser Forscher die Möglichkeit der Identität neuerdings[3]) zu, so dass für uns kein Grund vorliegt, näher darauf einzugehen.

f) Unter das hier zu Besprechende müssen wir noch folgende von Kehrmann und Mertz gemachte Beobachtung[4]) rechnen.

Die Formeln für das von Fischer und Hepp entdeckte Isorosindulin und dessen Acetylderivat sind nach Kehrmann und Mertz folgende:

Isorosindulinbase, Acetylisorosindulinbase.

Die Rosindulinbasen haben dagegen folgende Constitution:

Rosindulinbase, Anhydrid der Acetylrosindulinbase.

Wie Kehrmann und Mertz fanden, zersetzen sich die Salze des Isorosindulins bei längerem Kochen ihrer neutralen wässrigen Lösung theilweise unter Schmierenbildung; bei Gegenwart freier Säure tritt hingegen glatte Umsetzung ein, indem die Aminogruppe durch Hydroxyl unter Bildung der roth gefärbten Salze einer Oxybase ersetzt wird. Diese zeigt sich in zwei stabilen (säurestabil — starke Base; alkalistabil — schwach sauer) Formen, welche chemisch und physikalisch verschieden sind und durch Alkalien und Säuren in einander umgewandelt werden können. Es liegt hier eine durch Platzwechsel der Wasserstoffatome verursachte Isomerie zweier Atomgruppen vor.

---

1) Ber. 28, 1583.
2) Chem. Ztg. 1893, 305.
3) Ber. 28, 1357.
4) Ann. Chem. 290, 247—306.

C_6H_5 OH, HO, N, N = C_6H_5 OH, O=, N, NH.

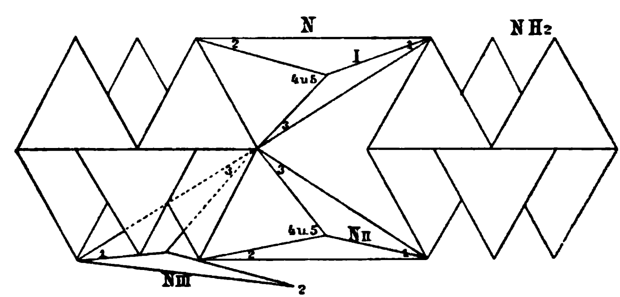
Blaue Base. **Rothes Umwandlungsprodukt.**

Nach unserer Auffassung hätten wir die beiden Körper durch folgende Formeln wiederzugeben:

C_6H_5 OH, HO, N, N = C_6H_5 OH, O, N, NH oder C_6H_5 H OH, N, O, N

Aehnliche Isomerierscheinungen dürften im Laufe der Zeit noch mehr aufzufinden sein. Sie drängen uns zur Annahme einer ganz bestimmten Configuration dieser Farbstoffe, welche wir leicht unter Zuhilfenahme meiner Benzolconfiguration, sowie der von mir für das Stickstoffatom gegebenen Form figürlich darstellen können.

Das Phenosafranin wäre in folgender Weise wiederzugeben:



Phenosafranin.

A) Die Bindungseinheiten der Stickstoffatome I_3 und III_3 sind mit einander verknüpft, II_3 ist an H gebunden, II_4 an C_6H_5, II_5 an Cl. N_{II} kann sich um die Kante 1. 2. drehen. Wir haben folgende tautomere Form dargestellt:

$$HNC_6H_3\langle N \rangle C_6H_3NH_2 \,.\quad (H, Cl, C_6H_5 \text{ an } N)$$

B) Die Valenzen II_3 und III_3 sind verbunden. I_3 ist mit H verknüpft, und ist N_I ebenfalls drehbar um 1. 2. Wir haben die Configuration der Formel:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ HNC_6H_3\langle N, N \rangle C_6H_3NH_2 \\ N(C_6H_5)Cl \end{array}$$ dargestellt.

Von Interesse dürfte noch der Hinweis sein, dass das H von N_I ebenso gut der Anziehung von $N_{II}Cl$ Folge leisten kann, als wenn es sich in N_{II_3} befindet.

C) Bei der dritten möglichen Form haben wir I_3 an II_3 gebunden, III_3 dagegen an H. Es wäre dies die Form:

$$H_2NC_6H_3\langle N, N(C_6H_5)Cl \rangle C_6H_3NH_2 .$$

Da aber hierbei, falls eine Drehung von N_{III} stattfände, nicht mehr in dem Maasse wie zuvor der anziehenden Wirkung von $N_{II}Cl$ Folge geleistet werden könnte, so ist diese Form wenigstens für das Phenosafranin höchstens als Uebergangsform wahrscheinlich. Durch entsprechende Umgestaltung lassen sich jedoch die beiden für die Eurhodole beobachteten, tautomeren Formen:

$$HOC_{10}H_5\langle N, N \rangle C_6H_4 \quad \text{und} \quad OC_{10}H_5\langle N, N(H) \rangle C_6H_4$$

leicht figürlich darstellen.

Der Unterschied zwischen Eurhodinen und Safraninen liegt in dem Vorhandensein der Phenylgruppe an einem der Azinstickstoffatome. Anscheinend ist sie die Ursache, dass die Neigung zur Bildung tautomerer Formen vergrössert wird.

Bevor ich das Verhältniss zwischen Rosindulin und Isorosindulin näher beleuchte, wollen wir uns zunächst mit der folgenden Gruppe der Chinonimidfarbstoffe, den Indulinen beschäftigen.

4. Wir gelangen somit zu der Gruppe, bei welcher eine unveränderte Phenazinbindung ebenfalls nicht mehr vorhanden ist, bei der jedoch zwei isomere Formen nicht mehr auftreten.

Wie schon erwähnt wurde, gehören hierzu die Induline. Beim Bekanntwerden der Untersuchungen von O. Fischer und

Hepp[1]) hinsichtlich der Darstellung des vermeintlichen einfachsten Indulins hielt man dieselben für isomer mit den Safraninen. Nachdem aber Kehrmann[2]) nachgewiesen hat, dass diese Formel unrichtig ist, sind die Zweifel über die Constitution dieser Farbstoffe grösser als je.

Nehmen wir an, dem einfachsten Indulin komme die Formel

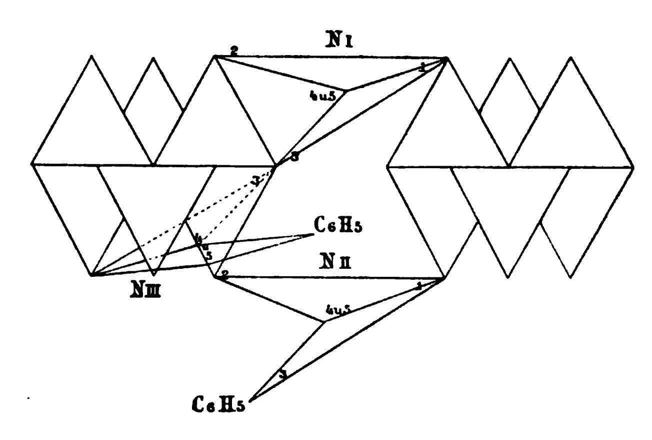
$$C_6H_5N-C_6H_3\left\langle {N \atop N} \right\rangle C_6H_4 \quad (\text{N—N verbunden; am unteren N: } C_6H_5)$$

zu, dem Anilidoindulin aber entweder

H
C6H5 N
NH
N
C6H4
N
C6H5

oder $H_2NC_6H_4NC_6H_3\left\langle {N \atop N} \right\rangle C_6H_4$, (am unteren N: C_6H_5)

so lässt sich das einfachste Indulin folgendermassen figürlich darstellen.



Indulin: $H_5C_6N-C_6H_3\left\langle {N \atop N} \right\rangle C_6H_4$. (am unteren N: C_6H_5)

Zur Umwandlung dieses Indulins in eine isomere Form müsste die eine Phenylgruppe erst von II_3 nach II_4 wandern, eine Bewegung, die durch die Grösse der Phenylgruppe er-

[1]) Ann. Chem. 286, 187.
[2]) Ber. 28, 1546.

schwert wird. Die Salzbildung der Induline kann in der Weise zu Stande kommen, wie sie jetzt Fischer und Hepp[1]) sowie Jaubert[2]) für die Safranine annehmen, nämlich so, dass H und Cl an N_{III_4} und N_{III_8} treten. Dies lässt sich durch die Formel:

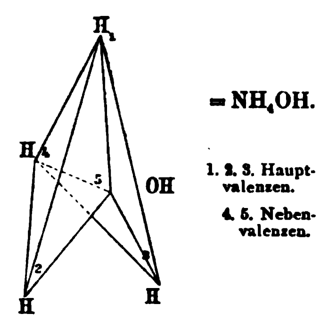
$$H_5C_6\overset{H}{\underset{Cl}{N}}-C_6H_3\left\langle {N \atop \underset{C_6H_5}{N}} \right\rangle C_6H_4$$

ausdrücken. Oder aber kann das Salz durch die Formel:

$$H_5C_6NC_6H_3\left\langle {\overset{H\;\;Cl}{N} \atop \underset{C_6H_5}{N}} \right\rangle C_6H_4$$

dargestellt werden, was mir wegen der Grösse der Phenylgruppen an N_{III_3} wahrscheinlich dünkt.

In diesen Formen wird das $N_{II_3}C_6H_5$ durch das Cl angezogen und kann auch dieser Wirkung leicht Folge leisten. In der Form der Base fällt diese Anziehung weg, und beruht darauf vielleicht der Farbenunterschied zwischen Base und Salz. Bei den Safraninen bleibt die Bindung immer dieselbe; statt des Cl tritt wahrscheinlich Hydroxyl ein. Selbst wenn ein derartiger Eintritt auch für die Indulinbasen nachgewiesen wäre, würde kaum noch eine Anziehung stattfinden. Eine Anlagerung von Wasser könnte bei den Indulinen nur an dieselben Valenzen des Stickstoffs stattfinden, wie beim Ammoniak. Bei diesem aber ist jene Bindung nur eine sehr schwache. Anders liegt die Sache bei den Safraninen, bei welchen das Cl oder OH an eine der Hauptvalenzen treten kann, wodurch vielleicht der kräftigere basische Charakter dieser Verbindungen sowie das intensivere Festhalten von Wasser in der Base bedingt ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Eurhodine.



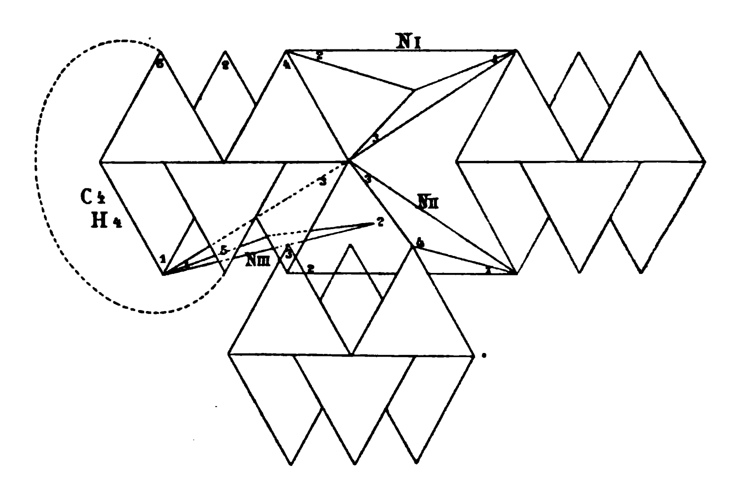
$= NH_4OH.$

1. 2. 3. Hauptvalenzen.
4. 5. Nebenvalenzen.

Bezüglich des Unterschiedes zwischen Rosindulinen und Isorosindulinen, von denen die ersteren zu den Safraninen, die letzteren zu den Indulinen zu rechnen sind, muss ich mich ebenfalls auf stereochemische Betrachtungen beziehen und glaube auch mittelst derselben den Grund für die Verschiedenheit beider isomeren Gruppen klarstellen zu können. Die Configuration des Rosindulins wäre durch folgendes Bild wiederzugeben:

---

1) Ber. 29, 361. 2) Das. 28, 1578.



Die Figur zeigt uns das Rosindulin in der Safraninform. Nehmen wir an, das C_6H_5 in N_{II_4} sei an N_{II_3} gebunden, und N_{II} habe sich um 1. 2. gedreht, so könnten C_6H_5 und C_4H_4 leicht in Collision kommen, besonders wenn wir noch eine Bewegungssphäre von gewisser Grösse für die Wasserstoffatome hinzurechnen. Da der Unterschied zwischen Rosindulin und Isorosindulin anscheinend nur auf stereochemischen Ursachen beruhen kann, ist die Annahme sehr wahrscheinlich, dass die Phenylgruppe durch das C_4H_4 von N_{II_3} nach N_{II_4} gedrängt wird, wodurch aber die Umbildung in die Safraninform stattgefunden hat. Bei der nach Kehrmann's Ansicht (s. oben) sowie der von Fischer und Hepp gegebenen Formel:

tritt eine solche Verdrängung nicht mehr ein.

Wir haben jetzt noch die Frage zu beantworten, warum überhaupt bei den Safraninen die Mesophenylgruppe an eine der Nebenvalenzen tritt, bei den Indulinen dagegen nicht. Für das Rosindulin ist diese Frage bereits erledigt, da hier, wie oben erwähnt wurde, die Phenylgruppe wegen Raummangels an eine der Nebenvalenzen sich lagert. Bei den anderen Safraninen können in dieser Stellung die Wasserstoffatome in N_{II} und N_{III} der Anziehung des Chlors in Stellung N_{II} am besten Folge leisten. Bei den Indulinen, bei welchen wir es mit der Gruppe NC_6H_5 an einem der Benzolkerne oder der Gruppirung NH, $N{H \atop C_6H_5}$ 1. 2. zu thun haben, könnte wegen der Anwesen-

heit der Phenylgruppe der anziehenden Wirkung des Chlors in N_{II} kaum Folge geleistet werden eben wegen der Grösse des Phenyls. Es liegt deshalb gar kein Grund vor, dass das Chlor wirklich an N_{II} tritt, vielmehr wird dasselbe eine der oben erwähnten Stellungen in N_I oder N_{III} einnehmen. In betreff des Isorosindulins dagegen könnten nur statische Gründe für eine Indulinstellung der Phenylgruppe sprechen, selbst wenn wir bei denselben eine von den oben erwähnten abweichende Constitution annehmen.

In betreff der auf Zusatz von Säuren auftretenden verschiedenen Färbung bei den Safraninen und Indulinen haben wir folgende Unterschiede:

Safranine:		Induline:				
Base u. Salz	Roth	Base	Braungelb	Phenyl-indulin	Roth	Indazin
conc. HCl	Blau	Salz	Violett		Blau	
conc. H_2SO_4	Grün	conc. H_2SO_4	Blau		Grün	

Bei den Safraninen haben wir also drei Reihen von Salzen, bei den Indulinen zwei. Bei den ersteren vermögen sich an alle drei Stickstoffatome Säuremoleküle anzulagern, bei den Indulinen unter Annahme der Formel:

$$H_5C_6N_{III}C_6H_3 \left< \begin{matrix} N \cdot HCl \\ \\ N \\ C_6H_5 \end{matrix} \right> C_6H_4$$

nur zwei. Wie ich schon oben erwähnte, ist diese Formel die wahrscheinliche und zwar wegen der Grösse der Phenylgruppe, welche den Eintritt von HCl in N_{III} 4 und 5 verhindert oder wenigstens sehr erschwert.

Die geringere Basicität von Aposafranon, Rosindon und Oxindon ist leicht erklärlich durch das Fehlen eines Imidwasserstoffatoms, weshalb die Säure keine so starke Anziehung erleiden kann. Auf diesem Umstand beruht wohl auch die von Nietzki und Otto gemachte Beobachtung, dass Safranol und Acetylsafranol wasserfrei sind.

Stellen wir nochmals die Vorzüge zusammen, welche meine Configuration der Safranine und Induline bietet, so sind es ausser der Klarstellung mancher schon oben erwähnten Verhältnisse hauptsächlich folgende:

a) Sie erklärt das Auftreten tautomerer Formen, wie sie bisher bei Eurhodolen und Isorosindonen beobachtet wurden.

b) Sie zeigt, dass der Unterschied zwischen Safraninen und Indulinen hauptsächlich in der verschiedenen Stellung der Mesophenylgruppe hinsichtlich der Stickstoffvalenzen begründet ist.

c) Sie erklärt, warum für das Safraninon und ähnliche Verbindungen nicht zwei Formen möglich sind.

$$OC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NH_2 \quad \text{und} \quad HOC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right\rangle C_6H_3NH.$$
$$\qquad C_6H \qquad\qquad\qquad\qquad C_6H_5$$

Ein derartiger Wechsel in den Bindungen wäre nach den gewöhnlichen Formeln doch leicht denkbar; er ist aber unwahrscheinlich, da sonst eine vollständige Umlagerung der Stickstoffatome stattfinden müsste.

5. Wir haben jetzt noch die Klasse von Chinonimidfarbstoffen zu besprechen, bei denen ein Stickstoffatom der Azingruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist.

Bezüglich derselben können wir uns kurz fassen. Sie sind Induline, bei denen an Stelle der Phenoimidgruppe die hinsichtlich der Salzbildung ebenfalls unwirksamen Atome von Sauerstoff oder Schwefel getreten sind. Hier sind deshalb tautomere Formen unmöglich. Zu dieser Gruppe gehören: Oxazime, Oxazone, Thiazime und Thiazone.

Die Bromirung von Resorufin können wir uns in folgender Weise denken:

$$OC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C_6H_3OH + 8\,Br = BrOC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\,Br\\O\end{matrix}\right\rangle C_6HBr_2OH + (2\,HBr + 2\,Br) =$$

$$HOC_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}N\,Br\\O\end{matrix}\right\rangle C_6HBr_2OH = OC_6H_2Br\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C_6HBr_2OH (+HBr).$$

Derselbe Vorgang wiederholt sich, und wir erhalten schliesslich

$$OC_6HBr_2\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C_6HBr_2OH.$$

Methylenblau, $(CH_3)_2NC_6H_3\left\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right\rangle C_6H_3N\begin{matrix}(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}$, nimmt ein Atom Brom auf. Es kommt also nur eine Dimethylaminogruppe zur Wirkung. Ob das negative Verhalten der Ammoniumgruppe auf dem Nichtvorhandensein eines vertretbaren Wasserstoffatoms beruht, muss vorerst dahingestellt bleiben; jedoch ist dies immerhin wahrscheinlich, da ich bei dem Methylgrün $C\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2Cl\end{matrix}$ ein gleiches Verhalten beobachtete. Bezüglich der Färbung von Base und Salz schliesst sich das Methylenblau den Indulinen an.

Zur Diazofrage;

von

C. W. Blomstrand.

Auf einige Aufsätze während der letzten Jahre (1893—1895, dem Hauptinhalt nach in diesem Journal 1896, 53, 169) verweisend, worin ich meine schon vor langer Zeit ausgesprochene Auffassung der Griess'schen Diazosalze etwas näher zu begründen gesucht habe, erlaube ich mir dem, was in der letzten Zeit diese jetzt so viel besprochene Frage betreffend und zwar besonders in Bezug auf den seit einigen Jahren bis vor Kurzem unaufhaltsam fortgehenden Meinungsstreit zwischen den Diazochemikern, insbesondere Bamberger und Hantzsch, vorgekommen ist, einige Bemerkungen beizufügen, wenn auch nunmehr eigentlich nur von den seit Anfang 1894, also nach der Zeit des ersten der erwähnten Aufsätze, bekannt gewordenen Isomerien und den verschiedenen Ansichten über die Ursache derselben die Rede sein wird.

Die Einzelheiten dieses Meinungsstreites, worin sich die letzten Entwicklungsphasen der Diazochemie abspiegeln, sind jedermann bekannt und noch in frischer Erinnerung. Bevor ich meinerseits darauf eingehe, will ich einige vorläufige Bemerkungen mehr allgemeiner Natur vorausschicken.

Bezüglich der beiden um die neuere Diazochemie besonders verdienten Chemiker, zwischen denen der Meinungsstreit geführt worden ist, tritt schon darin ein Unterschied hervor, dass, während Hantzsch eigentlich erst durch die Erkennung der Existenz isomerer Formen veranlasst wurde, sich mehr speciell den experimentellen, sowie theoretischen Studien der Diazokörper zu widmen, um dadurch ein neues Feld für seine Stickstoffstereochemie zu gewinnen, Bamberger dagegen schon geraume Zeit vorher, um so zu sagen, ihrer selbst willen die Diazokörper und ihre vielerlei Reactionen in verschiedenen Richtungen experimentell studirt hatte (Heft 5 der Berichte dieses Jahres enthielt schon seine 26te Mittheilung über Diazokörper), ehe er (zuerst in seiner der Zahl nach 11ten Diazoabhandlung) Anlass fand, als Vertreter der Structurisomerie gegen Hantzsch aufzutreten, indem er in Bezug auf die von

Hantzsch selbst entdeckten Isomeren (die zuerst von Schraube und Schmidt erkannte Isomerie war schon anders erklärt) zunächst seine Aufgabe im Nachweise ihrer Nichtexistenz zu finden glaubte (das labile Diazoamidobenzol war irrthümlich angenommen, die Diazosulfonsäuren konnten im Sulfontheile verschieden constituirt sein), dann nach dem Zugeben ihrer Existenz sich nicht lange bedachte, in dem verschiedenen Baue des Distickstoffs als Diazo- oder Azo-, $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$ oder $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$, wie ich auch meinerseits gethan hatte, die Ursache der Isomerie zu suchen, und dann zur Begründung dieser Ansicht sehr eingehende Untersuchungen ausführte.

Sehr auffallend macht sich hierbei eine wesentliche Verschiedenheit auch darin geltend, dass, während Bamberger bei seiner Beweisführung, wie es von altersher geschehen ist, auf rein chemischem Wege operirt, Hantzsch dagegen (Ber. 1896, 1073) von der bestimmten Voraussetzung ausgeht, dass „rein chemische Reactionen für die Diazo- und für die Stickstoffverbindungen überhaupt in allen an sich zweifelhaften Fällen nicht das geringste beweisen," und demnach ausschliesslich den modernen physikalisch-chemischen Bestimmungsmethoden den Ausschlag überlässt.

Näher hierauf einzugehen, kann nicht in Frage kommen. Nur möchte ich bemerken, dass wohl doch die neue Form von Chemie, die auf Grundlage der neuentdeckten physikalischen Beziehungen eben im Begriffe ist, sich von der sonst gewöhnlichen immer mehr abzusondern, in jedem Falle nicht so scharf davon abgegrenzt oder damit so unvereinbar sein mag, wie man aus der oben citirten Aussage folgern sollte. Setzen wir so z. B. statt Ion das alte Radical, statt dissociirbar das alte leicht beweglich und austauschbar, statt complex das alte gepaart u. s. w., so brauchen wir gewiss deshalb nicht die durchgreifende Bedeutung des erweiterten Wissens und Könnens, welches in den neuen Namen ausgesprochen liegt, zu übersehen, aber können doch wenigstens leichter zugeben, dass, wie die chemischen Begriffe, um deren nähere Fixirung es sich gehandelt hat, vom Grunde aus gar nicht neu sind, so auch, bezüglich Constitutionsfragen, wie die hier in Rede stehenden, Schlussfolgerungen aus der in alt-

herkömmlicher Weise gewonnenen Erfahrung, in Vergleich mit den aus den Ionenbestimmungen gezogenen Schlüssen, keineswegs ein für allemal werthlos oder von vornherein irreleitend sein müssen. Es kann wohl überhaupt auch hier nichts hindern, dass auf verschiedenen Wegen sich dasselbe Ziel, die Lösung der betreffenden Formelfrage, erreichen lässt, oder dass, was sich einerseits mit gutem Grunde annehmbar gezeigt hat, andererseits nur weiter bestätigt wird.

Ein sprechendes Beispiel dieser von Hantzsch doch wohl allzu weit getriebenen Unterschätzung der rein chemischen Erfahrung im Vergleich mit der neueren chemisch-physikalischen bietet sich schon in Betreff der Ammoniumformel des Diazochlorids, deren Annahme von den beiden am Meinungsstreite Theil nehmenden Chemikern als das wohl nicht am wenigsten wichtige erste Stadium desselben bezeichnet wird, und die schon deshalb wohl verdienen mag, auch hier mit einigen Worten in Erinnerung gebracht zu werden, ehe wir zu den noch rückständigen Theilen des Streites übergehen.

Es musste von selbst folgen, dass beim ersten Darlegen der Stereodiazotheorie die Ammoniumformel der Diazochloride, als schon lange widerlegt betrachtet, nur ganz beiläufig erwähnt wurde und fast eben sowohl, dass sie, wiederum zuerst von V. Meyer zur Besprechung gestellt, dann auch in diesem besonders wichtigen Falle von Bamberger in Anwendung gebracht, entschieden bestritten und (im Aprilheft der Ber. 1895, S. 676) zum Gegenstand besonderer Widerlegung gemacht wurde. Dagegen musste man überrascht sein, dass sie mit einem Male (im Juliheft desselben Jahres S. 1734) als zweifellos gegeben angekündigt wurde, und zwar kaum anders, als ob etwas ganz Neues aufgefunden wäre. Etwa $^3/_4$ Jahr später (Ber. 1896, S. 1070) wird jedoch die Erklärung gegeben, indem sich der Verf. ausdrücklich gegen den Verdacht „verwahrt", als hätte er „die von Bamberger empfohlene Formel angenommen." Es war also nicht nur der Name des Radicals neu (das sehr zweckmässige Diazonium statt des Azoniums Bamberger's oder des alten Azoammoniums). Auch die Formel des Radicals, wie sie von Hantzsch angewandt wurde, war etwas anderes, als die von Bamberger benutzte, weil in diesem Falle nur rein chemische Gründe, die ja für die Constitution

der Stickstoffverbindungen nichts beweisen sollen, in jenem dagegen chemisch-physikalische (die elektrolytisch ausgeführte Bestimmung des Dissociationsgrades und damit in zweiter Hand der Ammoniumähnlichkeit des Radicals) zu der Annahme der Formel geführt hatten; fast ganz so als wäre die Formel NH_4. Cl des in allem dem Chlorkalium entsprechenden Salmiaks selbst ohne jeden Sinn gewesen, bis endlich die Lösung des Salzes auf die Dissociation ihrer Ionen geprüft wurde.

Aber abgesehen hiervon, war ja schon mehr als 5 Jahre früher durch die von Goldschmidt[1]) auf kryoskopischem Wege ausgeführten Bestimmungen derselbe physikalische Nachweis der Ammoniumähnlichkeit gewonnen worden, oder, wie Hantzsch selbst etwa 4 Jahre später[2]) die Ergebnisse dieser Versuche ausdrückt, von Goldschmidt bewiesen, dass „$C_6H_5N_2$ sich wie ein ionisirbares Metall verhält, hierin dem Ammonium vergleichbar, wie denn auch Diazosalze in wässriger Lösung annähernd so stark, wie Alkalisalze, dissociirt sind.“ Das ammoniumähnliche Metall war also schon da, aber deshalb nicht die Ammoniumformel des Diazochlorids, die ja sogar noch etwas später, wie schon früher bemerkt, gegen Chemiker, wie V. Meyer und Bamberger, im Interesse der Stereotheorie ausführlich von neuem widerlegt wurde. Dass somit die Bestimmung der Dissociation mit den unmittelbaren Consequenzen davon volle 5 Jahre brauchte, um zu einigen Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution Anlass zu geben, kann wohl nur darauf beruht haben, dass die Spaltung in die Ionen RNN und Cl, mag sie auch ganz leicht geschehen, gar nichts über den Bau des im Chloride wirkenden Diazocomplexes $R\overset{V}{N}\overset{III}{N}$ oder $R\overset{III}{N}\overset{III}{N}$ aussagen kann, insofern man nicht im Voraus auf rein chemischem Wege zu der Ueberzeugung gekommen ist, dass von den zwei Formen des Stickstoffs nur die fünfwerthig wirkende vollkommene Salze eines basischen Radicals geben kann.

Den sehr nahen Zusammenhang dieser besonderen Ammoniumfrage mit den verschiedenen Ansichten über die allgemein chemischen Verbindungsgesetze, vor allem die Valenz

---

[1]) Ber. 1890, 3220. [2]) Das. 1894, 3534.

betreffend, zeigt schon der flüchtigste Blick auf die nur ganz allmählich vor sich gehende Entwicklung derselben, so wie ich auch meinerseits, wenn nicht dieser nahe Zusammenhang bestanden hätte, nie darauf gekommen wäre, über die Chemie der Diazokörper eine eigene Meinung auszusprechen.

Wenn ich also zur Zeit des Meinungsstreites über den Vorzug der sog. Ammoniak- oder Ammoniumtheorie vom Standpunkte der leitenden Grundsätze der älteren Chemie, nach welchen ein Kalium vertretendes Ammonium und demnach auch nach neuerer Ausdrucksweise ein fünfwerthiger Stickstoff nackte Thatsache war, als augenfälliges Beispiel der Ammoniumkörper auch das Diazochlorid in Betracht ziehen wollte, so war nichts anderes von Nöthen, als die Beantwortung der einfachen Frage: ist das Diazochlorid ein Salz, wie der Salmiak, oder verhält es sich eher wie die sonst bekannten reinen Ammoniakderivate? Mit der Frage war auch die Antwort gegeben. Für Zweifel über den ammoniumähnlichen Bau gab es keinen Raum, und nichts hinderte, im Diazochlorid einen entscheidenden Beweis für die Ammoniumformel des Salmiaks (d. h. für die Ammoniumtheorie überhaupt) zu sehen, während auch andere Chemiker, für welche die Diazoformel an sich die Hauptsache war, aus ähnlichen Gründen zu ähnlichem Schlusse kamen. Ganz anders natürlich, wenn nach damaliger Auffassung des Valenzbegriffes ein fünfwerthiger Stickstoff unmöglich war. Eine Frage, wie die erwähnte, als Constitutionsfrage gefasst, wäre damals meinungslos gewesen. Dass sie lange Zeit auch dann ausblieb, als allmählich das Ammonium des Salmiaks und seiner gewöhnlichen Derivate sich wiederum geltend machte, ist aus mehreren gemeinschaftlich wirkenden Gründen leicht erklärlich. Für den gewöhnlichen, rein praktischen Gebrauch der Diazokörper war es ganz ohne Bedeutung, ob sie, noch unverändert, die beiden Stickstoffatome so oder so an einander gebunden enthalten. Die in Allem sonst so glücklich gefundene Azoformel genügte völlig, um den vor Allem wichtigen gewöhnlichen Zersetzungsreactionen Ausdruck zu geben, und, wenn sich ausnahmsweise die Kritik mit der Ammoniumformel beschäftigte, so brauchte es nicht, wie aus den Aussagen von Strecker, Kolbe u. a. zu folgen schien, über die wohl kaum zweifelhafte Entscheidung hinauszugehen,

ob die Griess'schen Diazokörper entweder sämmtlich Ammonium- oder, wie bisher angenommen, sämmtlich Ammoniakkörper seien, während es sich eigentlich nur darum handelte, dass sie zum Theil das eine, zum Theil das andere sind. Kam so noch dazu, dass ja immer hier bei gleichzeitiger Gegenwart von mehr als einem Stickstoffatome die Verhältnisse so verwickelt waren, dass bei noch vorhandener Ungewissheit über die dabei obwaltenden Gesetze die Fähigkeit des NN, auch bei Dreiwerthigkeit der beiden Atome Salze zu geben, nicht von vornherein ausgeschlossen zu sein brauchte, und dies um so eher, solange doch zumeist, wie sich auch sehr leicht erklärt, der volle Glauben noch fehlte an den, ja lange Zeit gänzlich geleugneten, in letzter Hand über die Salzbildung, sowie über den Wechsel der Valenz bestimmenden elektrochemischen Gegensatz, bis er schliesslich mit einem Male, wenn auch auf ganz neuem Wege und in ganz neuer Form, wiederum in vollstem Maasse zur Geltung kam und in Vielem die Verhältnisse sich ganz anders als vormals gestalten liess — kurz, die Frage blieb aus und wäre vielleicht noch länger ausgeblieben, wenn nicht zuletzt der Hantzsch-Bamberger'sche Isomeriestreit eingetreten wäre und den näheren Bau des Diazocomplexes selbst in vollem Ernste zum Gegenstand der Prüfung gemacht hätte. Bamberger stellte die Frage: ist das Diazochlorid ein Salz nach dem Muster des Ammoniumchlorids, und fand gleich die Antwort, ganz wie sie zur Zeit meinerseits gesucht und gefunden war, und zwar um so eher, weil er auch die volle Neutralität nachgewiesen hatte. Hantzsch, welcher mit seiner neuen Erklärung der Labilität eine solche Frage viel weniger vom Standpunkte seiner Theorie nöthig hatte, warf sie doch zuletzt auch auf, holte aber die Antwort, allerdings auf einem nicht von vornherein nothwendigen Umwege, aus der neuen Fundgrube der physikalischen Bestimmungsmethoden und meinte deshalb, etwas ganz Neues oder in jedem Falle das erste Mal wirklich Beweisendes gefunden zu haben, ohne recht zu bedenken, dass er wohl doch nie auf diesem Wege allein zu den „veränderten Valenzzeichen“ gekommen wäre, wenn er nicht auch in diesem besonderen Falle die rein chemische Annahme zu der seinigen gemacht hätte, dass, wie im Ammoniumchloride selbst, so auch

überhaupt in den wahren Salzen basischer Stickstoffverbindungen nur der fünfwerthige Stickstoff chemisch thätig ist, während es wohl immer ohne jedes Bedenken als Thatsache gelten darf, dass der am Ammoniumstickstoff als Substituent wirkende dreiwerthige Stickstoff im Hauptsächlichen ganz denselben einfachen Gesetzen unterworfen ist, wie der Wasserstoff selbst.

Ohne zwingenden Grund scheint deshalb auch Hantzsch in der Stärke des Diazoradicals den fast alleinigen „Inhalt" der Ammoniumformel desselben suchen zu wollen.[1]) So müssen wohl immer z. B. das gewöhnliche Anilinchlorid, so wie etwa das Oxyphenyldiazochlorid, nach den Formeln $C_6H_5 . H_3\overset{v}{N} . Cl$ und $HOC_6H_4 . N\overset{v}{N} . Cl$, als Derivate des Ammoniumchlorids aufgefasst werden, weil sie, gleich wie dieses, Salze eines Stickstoffradicals sind, und nicht, weil die Radicale darin genau ebenso stark sind, wie das Ammonium. Das sehr Interessante in der relativen Stärke des gewöhnlichen Diazoradicals braucht gar nicht deshalb übersehen zu werden, und wird es wohl im Folgenden Anlass geben, darauf zurückzukommen.

Es bliebe also jedenfalls, soviel ich sehen kann, in dieser besonderen Frage immer die Hauptsache, dass die durchgreifende Bedeutung der wechselnden Sättigungscapacität überhaupt und, den Stickstoff insbesondere betreffend, seiner beiden unter sich ganz verschiedenen Formen, des fünf- und des dreiwerthigen, mit Wasserstoff radicalbildenden und nicht radicalbildenden, zur vollen Anerkennung gelangt, und dies auch, wenn man, wie Hantzsch[2]), „die Vorstellung von gesonderten Valenzeinheiten" für „wenig fruchtbar" gehalten hat.

Mit diesen beiläufigen Bemerkungen war keineswegs bezweckt, das für die endliche Entscheidung der Frage ihrerseits immer sehr werthvolle in den von Hantzsch vollständiger als vormals ausgeführten physikalischen Bestimmungen des Diazoradicals in irgend einer Weise zu schmälern, sowie ich auch damit gar nicht gesagt haben will, dass er nicht auch in rein chemischer Hinsicht die Kenntnisse davon erweitert hat, wie

---

[1]) Ber. 1896, 1070. [2]) Das. 1894, 1717.

durch die zuerst von ihm dargestellten Doppelsalze mit Quecksilberchlorid, womit die schon lange vorher von P. Griess selbst durch die Doppelsalze mit Platin- und Goldchlorid nachgewiesene Analogie mit Ammonium und Kalium weiter bestätigt wird. Eine ungemein grosse Bedeutung liegt eben darin, dass zuletzt auch Hantzsch, dessen ganze, schon in den näheren Details durchgeführte neue Diazotheorie auf der Grundlage der Azoformeln aufgebaut war, des vorherigen Widerspruches ungeachtet, gleich wie vor ihm Bamberger und Goldschmidt, zu der veränderten Formulirung gekommen ist.

In jedem Falle haben sich also nunmehr die beiden an dem Meinungsstreite betheiligten Chemiker darüber völlig geeinigt, dass die gewöhnlichen Griess'schen Diazosalze gar nichts mehr mit der Stereotheorie zu thun haben. Um so weniger abgethan ist die Streitfrage geblieben, ob die neu entdeckten labilen Isomeren stabiler Azokörper stereo- oder structur-chemisch erklärt werden sollen, oder nach dem jetzigen Stand der Dinge näher bestimmt, entweder als Azokörper der Synform, wie die Theorie von Hantzsch mit absoluter Gewissheit fordert, oder nach der von Bamberger, wie auch meinerseits, befolgten Auffassung am wahrscheinlichsten als Diazokörper desselben Baues, wie die Säuresalze.

Gehen wir also zu den insbesondere die Isomerie betreffenden Fragen über.

Was vor Allem, meiner Auffassung nach[1]), den aromatischen Diazokörpern ein ganz besonderes Interesse verleiht, ist der so ungemein scharf hervortretende, für die Chemie im Ganzen bezeichnende Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung, indem die zwei im Complexe enthaltenen Stickstoffatome nicht nur an sich befähigt, sondern wegen der leichten Beweglichkeit auch sogleich fertig sind, je nach den von Aussen wirkenden Impulsen, den für die eine oder andere Bindungsart gehörigen Dienst zu leisten.

Es braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden, dass ich zum Unterschiede von der Salzbindung zwischen zwei

[1]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 53, 173.

elektrochemisch entgegengesetzten und leicht von einander trennbaren Radicalen mit *Paarungsbindung*[1]) die Bindung innerhalb des Radicals (die zum Aufbau desselben dienende oder, wenn nicht mehr von eigentlichen Radicalen die Rede sein kann, die sonst nach ähnlichen Gesetzen wirkende) verstehe, wie etwa rücksichtlich der seit lange bekannten Diazokörper:

$$R\overset{V}{N}(\overset{III}{N}).Cl,\ R\overset{V}{N}(\overset{III}{N}).ONO_2,\ R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.NHR,\ R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.SO_2OK,$$

in jenen (mit $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$) der fünfwerthig wirkende Anilinstickstoff salzbildend, in diesen (mit $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$) der dreiwerthige Nitritstickstoff einerseits mit ebenfalls dreiwerthigem Stickstoff, andererseits mit sechswerthigem Schwefel paarend wirkt. Bekanntlich sind aus naheliegenden Gründen die *Diazosalze labil*, die mit dem an sich sehr beständigen Doppelatome Stickstoff *gepaarten Azokörper*, je nach der Stärke der Paarung, *stabil*.

Dass bei den durch P. *Griess* und seine Nachfolger bekannten aromatischen Diazokörpern ein solcher allgemeiner Unterschied obwaltet, ist nunmehr auch von *Hantzsch* zugegeben worden. Die Labilität der Diazosalze wird nicht mehr durch die Synstellung eines Azokörpers erklärt.

Es fragt sich nun, ob nicht auch bei den von *Hantzsch* entdeckten isomeren Diazokörpern mit einer ungemein entschieden labilen Form neben der stabilen sich ganz ähnliche Verhält-

---

[1]) Natürlich ist es an sich ganz gleichgültig, ob man dem Namen nach, wie ich es der etwas grösseren Einfachheit wegen gethan habe, das alte Wort „gepaart“ oder das dem *Gerhardt*'schen „Copulé“ mehr entsprechende „gekuppelt“ (schwedisch „kopplad“) vorzieht. Der Sinn des Wortes wäre jedenfalls im Hauptsächlichen der von *Berzelius* beabsichtigte, wenn auch immer nach der streng atomistischen Structurchemie näher präcisirt, als die Bindung zwischen mehrwerthigen, gemeinschaftlich als Grundlagen für Radicale oder (wie es zum Unterschiede von Wasserstoff und Sauerstoff, als activ, heissen könnte) als passive Radicalbilder dienenden Grundstoffen, wie $\overset{IV}{C}.\overset{IV}{C}$, $\overset{IV}{C}.\overset{VI}{S}$, $\overset{III}{N}.\overset{IV}{C}$, $\overset{III}{N}.\overset{III}{N}$, $\overset{III}{N}.\overset{VI}{S}$ u. s. w. Der dem Kohlenstoff genau entsprechende, nur etwas schwächer bindende dreiwerthige Stickstoff ist natürlich hier immer das eine der Paarungsglieder.

nisse geltend machen, indem nur ein und derselbe Complex entweder mit dem fünfwerthig wirkenden Anilinstickstoff salzbildend, oder mit dem dreiwerthigen Nitritstickstoff paarend wirkt, während Hantzsch in diesem besonderen Falle fortwährend, um die Labilität zu erklären, die Synstellung bei Azo- (und also auch Paarungs-)bindung in beiden Fällen beansprucht.

Aber ausser dieser Klasse von Isomeren, wobei sich der Unterschied zwischen Salz- und Paarungsbindung von selbst zur Erklärung der Isomerie darbietet, kennen wir eine Reihe von Isomeren oder die Salze mit Alkalien, also am nächsten eine Art Verbindungen des Diazocomplexes mit zweiwerthigem Sauerstoff, bei welchen ein ähnlicher Unterschied sich nicht annehmen lässt und dem zu Folge nicht mehr der Vergleich mit anderen Diazokörpern, sondern nur ein genaues Studium der Zersetzungsreactionen die wichtigsten Aufschlüsse bieten kann.

Es liegt also nahe auf der Hand, die hier fraglichen Isomeren in diese zwei wesentlich verschiedenen Hauptklassen zu vertheilen.

A) Isomere Diazoverbindungen mit paarungsfähigen Grundstoffen.

Nach bis jetzt gewonnener Erfahrung gehörten hierzu der vierwerthige Kohlenstoff, der dreiwerthige Stickstoff und der sechswerthige Schwefel, $\overset{IV}{C}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{VI}{S}$. Nur ein dreiwerthig wirkender Stickstoff des Diazocomplexes kann mit diesen Grundstoffen in strengerem Sinne des Wortes paarend wirken, wenn es auch immer Fälle geben muss, wobei die Salzbindung des fünfwerthigen Stickstoffs am ehesten als Paarungsbindung für den Aufbau eines Radicals aufzufassen wäre.

a) Kohlenstoff, Diazocyanid.

Bekanntlich ist Kohlenstoff hierin typisch. Wo es Gelegenheit für die Diazogruppe giebt, sich damit zu paaren, geht das Diazosalz sehr leicht in einen sehr stabilen Azokörper über, wie z. B.

$$R\overset{V}{N}(\overset{III}{N}).Cl + C_6H_5OK = KCl + R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.C_6H_4OH,$$

ohne Rücksicht darauf, dass deshalb ein Wasserstoffatom des Phenols seinen Platz räumen muss.

Nach der Theorie von **Hantzsch** sollen nun diese typischen Azokörper auch labil auftreten können. Structurchemisch wäre eine solche Isomerie nur dann möglich, wenn der Kohlenstoffcomplex negativ genug ist, um als Haloïd gewöhnliches Diazosalz zu geben. Das Cyanid[1]), wobei dies eintrifft, bietet auch, wie ich schon früher hervorgehoben habe[2]), unter den zahllosen Kohlenstoffazokörpern den einzigen sicher bekannten Fall einer labilen Nebenform.

Unter den zwei Möglichkeiten:

$$\begin{array}{ccccccc} \overset{V}{RN}.CN & & RN & & RN & & RN \\ ||| & \text{und} & || & \text{oder} & || & \text{und} & ||\, , \\ N & & N.CN & & NC.N & & N.CN \end{array}$$

wäre also jedenfalls die Structurisomerie (nach den zwei ersten Formeln) von vornherein am ehesten zu erwarten.

Der „geradezu spontane" Uebergang des immer an sich sehr unbeständigen Cyansalzes in die dem Nitrile $H_3\overset{IV}{C}.CN$ entsprechende, stabile Azoform erklärt sich darnach von selbst, sowie überhaupt die Eigenschaften (die leichte Kuppelung u. s. w.), welche die mit dem chemischen Begriffe eines Kohlenstoff**azo**körpers wohl nur äusserst schwierig vereinbare, „**ausserordentliche Labilität**" begleiten.

Zum besonderen Beweis, dass beide Formen Azokörper sind, werden (a. a. O. S. 669), als „Analogien mit Azobenzol, die farbige Beschaffenheit, ihre physikalischen Eigenschaften, sowie die Flüchtigkeit mit Wasserdampf" angeführt. Von letzterwähnter Eigenschaft heisst es jedoch ausdrücklich, dass „die labile Form sich in diesem Falle der directen Prüfung entzieht, weil sie sich vorher in die stabile umlagert." Das aller Beweglichkeit ungeachtet „nicht einmal dissociirbare Cyan" erklärt sich wohl ebenso natürlich in derselben Weise. „Die Schmelzpunkte liegen nicht weit aus einander" (S. 666), aber doch so weit, wie bei 29° und 105°, 28°, 29° und 86°, was allerdings keine so geringe Verschiedenheit zu sein scheint. Dass, wie besonders hervorgehoben wird, auch die labile Form

---

[1]) Ber. 1895, 667.

[2]) Dies. Journ. [2] 53, 189.

schwer löslich in Wasser und gefärbt ist, kann wohl jetzt weniger auffallen, da auch Jodkalium in Lösungen der Diazochloride gefärbte Fällungen giebt, z. B. in derjenigen des bijodirten Chlorids „selbst in starker Verdünnung blutroth wie Quecksilberjodid" (S. 684) und da ja nunmehr die Jodide als Diazoniumsalze gelten dürfen, während es zur Zeit ihrer Beschreibung eben die Aufgabe war, diese Auffassung zu widerlegen. Kann das Jodid eines an sich farblosen Diazokörpers blutrother, sowie auch z. B. das Rhodanid stark gelber Farbe sein, so wäre wohl auch das schwächere Gefärbtsein eines Cyanides nicht ausgeschlossen.

Das Merkmal der labilen Form, Doppelsalz mit Quecksilbercyanid geben zu können (S. 673), wäre wohl immer eher ein Beweis für als gegen die Salzformel dieses Cyanides.

Ganz anderer Art sind natürlich die Additionsprodukte der stabilen Form, wie die mit Wasser direct entstehenden Amide der merkwürdigen Azocarbonsäuren; überhaupt nach den gewöhnlichen Nitrilreactionen.

Dass bei den Oxybenzoldiazocyaniden,

$$HOC_6H_4.NN.CN$$

nur die stabile Form sich erhalten lässt[1]), erklärt sich structurchemisch sehr einfach, indem das Salz fehlt wegen der Schwächung der Base, während der Einfluss dieser Schwächung stereochemisch in jedem Falle schwieriger zu verstehen ist.[2])

[1]) Ber. 1896, 1527.

[2]) In Bezug auf diese neuerdings erschienene Arbeit über die interessanten Diazophenole benutze ich die Gelegenheit, zu bemerken, dass meine früher (z. B. dies. Journ. [2] 53, 177) ausgesprochene Auffassung dieser Körperklasse sich dadurch in Allem zu bestätigen scheint. D. h. die Anhydride wären Betaïnsalze $C_6H_4\langle{NN \atop O}\rangle$ (NN und O durch einen Strich verbunden), — sogar nicht ganz sicher mit Abrechnung der Orthokörper, bei welchen die Ringbildung $C_6H_4\langle{N \atop O}\rangle N$ zu erwarten sein könnte („freies Orthodiazophenol zeigt im Wesentlichen die Eigenschaften der Paraverbindung," d. h. kuppelt leicht mit β-Naphtol u. s. w., a. a. O. 1531) — und zwar, wie es von selbst zu folgen scheint, um so entschiedener, je mehr negativ substituirt die Phenole sind. Darauf passt sehr wohl, dass sie nicht dissociirt werden (die Ionenzahl = 1), während Hantzsch daraus den für seinen jetzigen Standpunkt wenigstens gar nicht nothwendigen Schluss zieht, dass „mit

Was wir durch die schönen Untersuchungen von Hantzsch über die sehr interessanten Diazocyanide kennen, scheint mir also insgesammt dafür zu sprechen, dass sie am wahrscheinlichsten structurchemisch, als Diazo- und Azokörper, verschieden sind.

b) Dreiwerthiger Stickstoff.

Von dem dreiwerthigen Stickstoffe kann hier ganz abgesehen werden, da die labile Form seiner stabilen Azoverbindung, $R\overset{III}{N}\overset{III}{N}.\overset{III}{N}HR$, unter den Umständen, da sie entstehen sollte, nicht entsteht. Immer möglich, dass $NH.C_6H_5$ ein für alle Mal, wie ich mir von Anfang an vorstellen musste, zu wenig negativ ist, um das Chlor eines Ammoniumchlorids zu ersetzen, und deshalb immer nur paarend wirkt, insofern nicht die labile Form an der Entstehung schmieriger Zersetzungsprodukte bei zu geringer Verdünnung Schuld hat.

c) Sechswerthiger Schwefel, Diazosulfonsäure.

Der sechswerthige Schwefel ist bekanntlich besonders interessant, als wohl der eigentliche Urheber des Paarungsbegriffs zum Unterschied von Salz, wie ihn Berzelius

---

Eintritt negativer Gruppen der Diazoniumtypus immer unbegünstigter und der Syndiazotypus schliesslich allein stabil wird" (S. 1526). Dass die Anhydride anders gefärbt sind, als die Salze mit den gewöhnlichen Säuren, möchte wohl nicht von vornherein den Ammoniumbau ausschliessen. Uebrigens ist sehr interessant, bei Hantzsch jetzt hier Ausdrücke zu finden, wie z. B. (S. 1525) über „das Schwanken zwischen dem drei- und fünfwerthigen Zustande" (früher jeder Wahrscheinlichkeit entbehrend) und überhaupt ganz, wie nach der Ausdrucksweise meinerseits, die Wahl beschränkt auf Azo- und Diazo-(Syndiazo- und Diazonium), da es die Umstände hier mit sich bringen, dass die Antiform ganz ihren Dienst versagt. Da öfters hier nach beiden Ansichten eine grössere Stabilität (wegen Ringbildung oder wegen starker Säure) zu erwarten ist, kann natürlich auch die Wahl ziemlich beliebig sein. Die Kuppelungsfähigkeit unter Einfluss von Alkali wäre jedoch immer bei einer normal fünfgliedrigen Kette weniger zu erwarten. Anders bei den Thiophenolen, wobei die Ringbindung in der Orthostellung $C_6H_4\langle{N \atop S}\rangle N$ ganz zweifellos ist. Die Schwefelsalze sind viel weniger haltbar als die Sauerstoffsalze. (Vergl. im Folgenden.)

von Anfang an annahm. Die Benzidschwefelsäure Mitscherlich's (1835) kann ja noch immer als Typus für die sogenannten Sulfonsäuren und die gepaarten Körper überhaupt gelten. Wie $\overset{IV}{C}$ an $\overset{VI}{S}$, giebt doch auch $\overset{III}{N}$ an $\overset{VI}{S}$ in $H_2\overset{III}{N}.\overset{VI}{S}O_2.OH$ eine ganz normal gepaarte, wenn auch nicht ganz so beständige Säure. Die davon abgeleitete Azosäure $RN:\overset{III}{N}.\overset{VI}{S}O_2.OH$ ist also ebenfalls völlig normal gepaart.

Aber auch z. B. das Silbersulfitdoppelsalz mit Kalium bedenken wir uns nicht, nach der Formel $Ag.\overset{VI}{S}O_2.OK$ zu schreiben, also geradezu als silbersulfonsaures Kalium mit dem Metall an $\overset{VI}{S}$ gebunden oder als Theil des Radicals gegen K und der damit folgenden eigenthümlichen Beständigkeit wegen, wenn man so lieber will, damit gepaart. In jedem Falle wäre dann nichts natürlicher, als die Existenz des Salzes

$$R(\overset{III}{N})\overset{V}{N}.\overset{VI}{S}O_2OK,$$

worin statt des einfachen Silbers ein complexes Silber eingeht, wenn auch dieses Salz weit labiler sein muss, weil nur die gelindeste Atombewegung von Nöthen ist, um in das ganz normal gepaarte, viel beständigere Kaliumsalz $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.SO_2OK$ überzugehen, also ganz wie beim Uebergange des wahren Cyanides in die Nitrilform.

Unter Vergleich mit dem quecksilbersulfonsauren Salze wird von Hantzsch[1]) kryoskopisch nachgewiesen, dass das labile Salz, wie das stabile, nur zwei Ionen giebt. Es wäre dadurch bewiesen, dass das gegen Kalium negative Glied des Diazoniumsulfonsalzes, gleichwie dasjenige des Quecksilber- und wohl auch des ebenfalls alkalibeständigen Silbersulfonsalzes, sich nicht freiwillig zersetzt, indem eben das Kalium mit seinem gewaltigen Streben zur Salzbildung dem Ganzen zur Stütze dient.

„Die grosse Isomerisationsgeschwindigkeit des labilen zum stabilen“[2]), die mit Silbernitrat fast augenblickliche Fällung von Silbersulfit, die leichte Zersetzung durch Säuren, Jod und nascenten Sauerstoff, die Explosivität, leichte Kuppelung u. s. w.,

---

[1]) Ber. 1894, 1527. [2]) Das. S. 3541.

alles dies passt sehr wohl auf ein Diazosalz, aber sehr schlecht auf ein in Allem normal gepaartes Azosalz. Kurz, auch hier wäre die Isomerie unbedingt am wahrscheinlichsten structurchemisch zu erklären.

Ich würde also, wenn wirklich dem so ist, völlig im Rechte gewesen sein, wenn ich bei Kenntnissnahme von der Existenz der Hantzsch'schen Isomere darin einen neuen sehr wichtigen Beweis für die Ammoniumformel der Griess'schen Diazosalze zu finden glaubte. Ganz anders in Bezug auf die unter allen Isomeriefällen zuerst entdeckten beiden Diazosalze mit Alkalien, weil dabei gar nicht unumgänglich nöthig war, zur structurchemischen Erklärung der Isomerie den Unterschied zwischen Diazo- und Azo- in Anspruch zu nehmen.

B) Isomere Diazoverbindungen mit Sauerstoff. Diazosalze mit Alkalien.

Die von vornherein ausgeprägte Vorliebe zur Paarungsbindung an dem Nitritsstickstoff findet sich hier gar nicht, wie bei den erwähnten mehrwerthigen Grundstoffen C, N, S. Der zweiwerthige, als Amphid wirkende Sauerstoff ist für den fünfwerthigen Stickstoff ebenso gut, wie für den dreiwerthigen, vielleicht noch besser geeignet.

Die Verhältnisse gestalten sich also hier ganz anders als in den früher berührten Fällen.

Wie mit dieser, Anfang 1894 von Schraube und Schmidt erkannten Isomerie bei den schon von Griess selbst entdeckten Alkalidiazotaten der im Vorigen erwähnte Meinungsstreit seinen ersten Anfang nahm, so ist sie bekanntlich auch für die letzte Phase desselben das fast ausschliesslich Bezeichnende gewesen.

Es geht schon daraus hinreichend hervor, welche ungemein grosse Schwierigkeiten die eben auf diesen Fall von Isomerie bezüglichen Fragen dargeboten haben, sowie auch andererseits, dass wir fast alles, was uns zur Lösung derselben bis jetzt zur Kenntniss gekommen ist, diesem oft erwähnten Meinungsstreite zu verdanken haben.

In Bezug auf den jetzigen Stand der Dinge mag nur daran erinnert werden, dass, während Hantzsch hierbei seine stereochemische Auffassung ganz unverändert festhält, also

mit der für beide Formen des Kaliumsalzes gemeinschaftlichen Azoformel, RN:NOK, Bamberger dagegen jetzt auch hier neben einander Diazo- und Azobindung annimmt, also nach den Formeln $R\overset{V}{N}:\overset{III}{N}OK$ und $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}OK$, statt der von den Entdeckern selbst vorgeschlagenen und früher auch von ihm angenommenen Azo- und Nitrosoformeln, $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}OK$ und $R\overset{III}{N}K.\overset{III}{N}O$.

Rücksichtlich der Werthschätzung der rein chemischen und der physikalisch-chemischen Beweismittel gilt natürlich auch hier, und zwar ganz besonders, das früher darüber Bemerkte.

Seitens Hantzsch gestaltet sich also die Frage äusserst einfach. Die beiden Formen der Salze müssen beide Azokörper sein. Ein Anderes wäre ungereimt. Es giebt aber dann keine Möglichkeit, sie anders als stereochemisch durch Syn- und Anti- zu erklären.

Die experimentellen Gründe wären:

Das Diazochlorid wird in Lösung fast ganz, wie KCl und NH_4Cl, dissociirt. Das Diazo-Ion (RNN) ist also „genau ebenso stark wie Kalium und Ammonium". Ein Kaliumsalz desselben wäre also undenkbar. Wie ein Silbersalz AgOK nicht existirt, so ein solches ebenso wenig.

Die Diazosulfanilsäure, jetzt als Betaïn des Diazoniums anerkannt, giebt mit 1 Mol. KOH ein Kaliumsalz, das in verdünnter Lösung in 2 Ionen zerfällt, ganz, wie die Theorie fordert.

Mit 2 Mol. KOH entsteht das gesättigte Salz, also einerseits Sulfonsalz, andererseits ein wegen der leichten Darstellung besonders studirter Fall von dem hier fraglichen labilen Diazokaliumsalze. Es giebt dissociirt 3 Ionen, also ebenfalls ganz nach der Azotheorie.

Wäre immer noch Diazonium vorhanden, so würde nach Berechnung jenes Salz 3, dieses bis zu 5 Ionen geben.

Es wäre wohl dies Beweis genug für die Azoformel der labilen, sowie der stabilen Form. Anders zu denken, wäre ja „ebenso absurd, als wenn KOH als Säure auftreten könnte", kurz, „geradezu den elektrochemischen Gegensatz längnen."

Und dennoch muss ich auch meinestheils, der ich mich doch von Anfang an nur des elektrochemischen Gegensatzes und der damit zusammenhängenden Valenzfragen wegen mit den Diazokörpern beschäftigt habe, mit Bamberger der Ammoniumformel für die labile Form den Vorzug geben, wie ich es auch von vornherein[1]), wenn auch viel mehr zweifelhaft als jetzt, gethan habe.

Die Gründe für die Möglichkeit, sogar viel grössere Wahrscheinlichkeit der Ammoniumbindung bei der labilen Form sind theils mehr allgemeiner Natur, theils die in der letzten Zeit gewonnenen, mehr ins Detail gehenden, rein experimentellen Beweise.

So wäre zunächst die Bemerkung sehr nahe liegend, dass doch vielleicht der Lehrsatz der neueren Chemie, dass Basen, deren Salze ähnlich dissociirt werden, genau dieselbe Stärke haben, nicht so ganz streng nach dem Worte zu nehmen sei. Das seit lange auf rein chemischem Wege erkannte Vermögen der nämlichen Basen, die Säuren auf Lackmus u. s. w. wirkungslos zu machen oder, wie daraus folgt, zu neutralisiren, hat ja eigentlich ganz dasselbe zu erkennen gegeben, ohne dass man daraus den Schluss gezogen hat, dass bezüglich der Stärke gar kein Unterschied obwaltet, oder dass z. B. das Silberoxyd genau ebenso stark ist, wie das gewaltig kaustische und heftig auf Säuren wirkende Cäsiumoxyd. Die relative Stärke wäre wohl überhaupt an sich ein allzu vager Begriff, um nicht am ehesten aus der Summe der verschiedenen Verwandtschaftserscheinungen, je nach der Beschaffenheit des Radicals, so gut es gehen kann, hergeleitet zu werden. Dass übrigens ein Positives, insofern es sich nicht gerade an der äussersten Grenze befindet, gegen ein stark Positives negativ wirken kann, und umgekehrt, ist ja von selbst gegebene Regel einer jeden elektrochemischen Auffassung, wie es z. B. durch die Löslichkeit des Zinks in Kalihydrat unter Bildung von Kaliumzinkat fast ebenso augenfällig, wie durch die hier fragliche Erscheinung, angezeigt wird.

Aber es handelt sich hier um eine wahre Ammoniumbase, um eine Umkehrung des Ammoniumchlorids, und so weit kann es doch nicht kommen.

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 53, 179.

Es ist, ehe wir näher auf die Frage eingehen, noch ein anderer Umstand mehr allgemeiner Natur wohl zu bemerken.

Die Sauerstoffsalze überhaupt — und von solchen ist ja hier die Rede — mit ihren entsprechenden Basen und Säuren sind ja Verbindungen des amphogenen Sauerstoffs mit zwei verschiedenen Gliedern, wie, neben H.O.H, z. B. K.O.H, K.O.NO_2, H.O.NO_2, in welchen nach der jetzt endlich wiederum scharf durchgeführten Theilung nach zwei der Sauerstoff zweifellos dem negativen Theile angehört, also nach den näher ausgeführten Formeln:

K.OH, K.ONO_2, H.ONO_2.

Natürlich ebenso auch hier.

Um eine Umkehrung des stark positiven Ammoniums zum negativen oder um Ueberführung von RNN.Cl zu RNN.K handelt es sich also gar nicht. Die zwei entgegengesetzten Salze entsprechen ja den Formeln:

RNN.Cl und RNNO.K oder K.ONNR,

also mit ganz verschiedenen Radicalen oder, wie es jetzt heisst, Ionen.[1])

Wäre nicht das rechts geschriebene stärker negativ, so würde der Sauerstoff seinen gewöhnlichen Dienst gänzlich versagen.

Es wäre also die Möglichkeit gar nicht von vornherein ausgeschlossen, dass allein der Zutritt von Sauerstoff ohne jede

---

[1]) Es wären wohl auch vor Allem vom Standpunkte der streng durchgeführten Ionenchemie diese Verhältnisse nicht unberücksichtigt zu lassen, während sie doch vollständig verdeckt werden, wenn, wie es aus nahe liegenden Gründen, und so auch seitens Hantzsch, fast immer geschieht, mit den Salzformeln, z. B. RNN.OK, K.SO_3.C_6H_4.NN.OK u. s. w., geschrieben, der Sauerstoff zum Metalle geführt wird. Natürlich liegt für gewöhnlich gar kein Gewicht auf der genaueren Bezeichnung (streng consequent würde man sonst beim zweiten Salze die Formel

KO.SO_2.C_6H_4.NN.OK

erwarten). Es können doch immer Fälle vorkommen, wobei der Platz des Sauerstoffs keineswegs bedeutungslos ist. Ohne Rücksicht hierauf passt in jedem Falle die gewöhnliche Schreibweise am besten für die Stereoformeln, indem danach nicht K, sondern OK das leicht Bewegliche wird, wie es doch, streng genommen, wohl keineswegs der Fall ist.

weitere Veränderung des Complexes das somit neu entstehende Radical hinreichend negativ machen kann, um gegen Metalle haloïdähnlich zu wirken, und schon dieses Umstandes wegen wäre es wenigstens nicht ungereimt, wenn wir bei den im Vorigen (S. 320) erwähnten Sulfondiazosalzen, mag es auch nur ganz vorläufig geschehen, die unveränderte Ammoniumformel annehmen nach den Formeln:

$$K.OSO_3C_6H_4\overset{V}{N}(\overset{III}{N})OH \text{ und } K.OSO_3C_6H_4\overset{V}{N}(\overset{III}{N})O.K.$$

Es bietet sich dann von selbst zur Beantwortung die Frage rücksichtlich der experimentell gefundenen Ionenzahlen, worin Hantzsch den entscheidenden Beweis für die Azobindung findet.

Was also zunächst das Monosalz (das durch Alkali gelöste Betaïnsalz) betrifft, so wäre wohl auch bei solcher Schreib- und Auffassungsweise kein anderes Gegensatzverhältniss anzunehmen, als zwischen K und dem übrigen als Ganzes wirkend, und dem zu Folge auch dieselbe Ionenzahl (2), wie beim Azosalze mit $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$, vorauszusetzen, indem wohl immer in Bezug auf den Theil $\overset{V}{N}(\overset{III}{N})OH$ aus demselben Grunde eine weniger vollständige Uebereinstimmung mit dem KOH, als im einfachen Hydrate $C_6H_5\overset{V}{N}(\overset{III}{N}).OH$, zu erwarten wäre. Ein entschiedener Einfluss des Sulfontheiles ist wohl kaum zu bezweifeln.[1])

Im Disalze dagegen, worin unter Mitwirkung des Kaliums der Hydroxylsauerstoff dem Stickstoff (vielleicht auch räumlich) näher getreten ist, um damit einen Theil des gegen Kalium wirkenden Radicales zu bilden, wird durch die Dissociation (in 3 Ionen) nur etwas bestimmter, als schon durch die chemischen Eigenschaften des Salzes, angezeigt, dass auch auf der Stickstoffseite eine wirkliche, wenn auch schwache Säure vorliegt. Ueber den Bau des NN wird natürlich unmittelbar dadurch gar nichts ausgesagt, und somit auch die mit der Formel gemachte Annahme weder widerlegt, noch über den Bereich des nur Möglichen geführt. Andere rein chemische Gründe müssen unerlässlich zu Rathe gezogen werden.

---

[1]) Vergl. Bamberger, z. B. Ber. 1896, 1066.

Dass, um beiläufig in diesem Zusammenhange auch dies zu erwähnen, das Hydrokaliumsalz, $KOSO_2C_6H_4NNOH$, leichter als die freie Säure (das immer relativ beständige Betaïnsalz,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . NN \\ | \qquad\quad | \\ SO_2 \; . \; O \end{array}$$

, einer sehr starken Säure) unter Stickstoffabgabe zersetzt wird, ist an sich natürlich[1]) und der besondere Nachweis davon[2]) ziemlich überflüssig. Was aber eigentlich bewiesen werden soll, ist ja nur die fortwährende Gültigkeit des meinerseits (a. a. O.) so wie von Bamberger[3]) bestrittenen Postulates, dass (a. a. O.) „nicht die Verbindungen des Diazoniumtypus, sondern die des Syndiazotypus direct im Sinne der typischen Diazospaltung (unter Verlust von N_2) zerfallen.“ (Der leichte Zerfall des Monosalzes wäre also ein besonderer Beweis für die sonst eben durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Azobindung.) Ich bemerke dazu nur, dass allerdings im ersten Stadium der Stereodiazotheorie mit den aromatischen Diazokörpern insgesammt als Azoverbindungen des dreiwerthigen Stickstoffs dieses Postulat von selbst gegeben war. Labile Form und Synform waren ja dann eindeutig, was labil war, Chlorid und Sulfat, ebenso wohl wie Cyanid und Sulfonsalz, ein für alle Mal durch die Synstellung erklärt. Um aber auch nach Anerkennung des Diazoniumtypus neben dem Syndiazotypus (Azotypus) dasselbe Postulat fortwährend aufrecht zu halten, sind allerdings kräftigere Beweise nothwendig, als der Nachweis, dass ein Diazoniumbetaïnsalz beständiger ist, als das durch KOH hydratisirte, weil darin, bei Annahme von Azobindung, OH in der Nähe von C_6H_4 (links) geschrieben werden kann. Hantzsch hat ja selbst experimentell nachgewiesen, dass es z. B. für das Chlorid,

$$\begin{array}{l} C_6H_3Br_2N . Cl \\ \qquad\quad\;\; \vdots \\ \qquad\quad\;\; N \end{array}$$

„besonders charakteristisch“ ist, direct (in trocknem Zustande) in $C_6H_3Br_2Cl$ und NN zu zerfallen. Was übrigens die besondere Streitfrage betrifft wegen des Verhaltens des gesättigten Salzes (des Sulfondiazosalzes) gegen Salzsäure, so ist ja Hantzsch[4]) jetzt darüber mit Bamberger einig geworden, wenn auch immer unter er-

---

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 53, 190.
[2]) Z. B. Ber. 1896, 1063. [3]) Das. S. 569. [4]) Das. 1896, 1065.

neuter Betonung „des Unvermögens rein chemischer Reactionen" über die Natur der Diazotate irgend etwas zu beweisen.

Aber — um zur Hauptfrage zurückzukommen — die gewöhnliche chemische Erfahrung scheint allerdings sehr entschieden gegen die Berechtigung dieser Annahme von fortdauernder Ammoniumbindung zu sprechen, weil **weder bei den einwerthigen Metallen, noch bei der grossen Menge sonstiger Ammoniumradicale** dergleichen Sauerstoffsalze, wie K.OAg, $K.ONH_4$ u. s. w., bekannt sind.

Wegen des Fehlens von genauer entsprechenden Analogen würden also die **Metalldiazoniumsalze** eine vollkommene Ausnahmestellung einnehmen, was freilich Anlass giebt, starke Bedenken gegen ihre Annahme zu erregen, zu deren voller Hebung allerdings kräftig überzeugende Beweise anderer Art erfordert werden, dass dessen ungeachtet die fraglichen Salze wirklich dem Ammoniumtypus angehören.

Und solche, wie es mir scheinen muss, wirklich überzeugende Beweise für die Fortdauer der Ammoniumbindung in den labilen Alkalidiazotaten sind durch die in der letzten Zeit von **Bamberger** ausgeführten, in jeder Hinsicht höchst verdienstvollen Arbeiten geliefert worden.[1])

Besondere Beweise für den Ammoniumbau der labilen Diazotate.

1. **Das stabile Diazotat wird leicht durch Natrium-Amalgam zu Phenylhydrazin reducirt, das labile wird nicht angegriffen.** (A. a. O. S. 473.)

Es scheint mir dies ein zwingender Grund zur Annahme der fraglichen Structurisomerie zu sein.

$R\overset{V}{N}(\overset{III}{N})O.K$ muss, solange es noch unzersetzt, d. h. noch nicht isomerisirt ist — und das Alkali des Amalgams ist keine Ursache dazu — unangegriffen bleiben. Keines der Stickstoffatome kann etwas aufnehmen. Jedes ist nach den Forderungen seiner besonderen Rolle völlig gesättigt. Zum geraden

[1]) Vergl. Ber. 1896, 446 ff.



Austausch von N gegen H_3 kann das Alkali nicht erregen.[1]) Jede Einwirkung bleibt aus.

Anders bei $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}O.K$, worin die Stickstoffkette schon gegeben ist und nichts hindern kann, dass unter einfachem Ersatz von einer Sauerstoff- und drei Stickstoffeinheiten gegen 4H neben KOH das Hydrazin $R\overset{III}{N}H.\overset{III}{N}H_2$ entsteht.

Mit den Stereoformeln von Hantzsch, bei auschliesslicher Azobindung lässt sich das verschiedene Verhalten in keiner Weise vereinigen. Beide Formen müssten reducirbar sein, und zwar die Synform, die nicht reducirt wird, unbedingt am leichtesten.

Auch nach der Formel Schraube's RNK.NO wäre leicht vorsichgehende Reduction zu erwarten.

Wirkt neben Wasserstoff eine Säure statt Alkali, so wird natürlich die Reaction beiderseits ganz dieselbe.[2])

Spätere Bemerkung. Bei der ganz besonderen Bedeutung, die ich dieser Reaction zuerkennen musste, habe ich nicht umhin gekonnt, das Wünschenswerthe in der völlig gesicherten Allgemeingültigkeit derselben (die ursprünglichen Versuche betrafen nur die zwei Formen des Diazobenzolsalzes selbst) auszusprechen. Nach freundlichst gelieferter brieflicher

---

[1]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 53, 182. Hierbei könnte Anlass sein, an die ganz verschiedene Einwirkung zu erinnern, welche das Alkali je nach seiner Beschaffenheit auf das Diazochlorid ausübt, indem es in freiem Zustande Diazotat, dagegen, durch Kohlensäure oder Alkyl geschwächt, diazosubstituirtes Anilin ergiebt. Eine Anilinbildung im hier fraglichen Falle durch Verdrängung des Stickstoffs aus dem schon fertigen Alkalisalze hätte mit dieser Reaction gar nichts zu thun.

[2]) In beiden Fällen entstände mit HCl Diazochlorid. Dass aber das Chlorid des Diazoniums, z. B. mit Salzsäure und Zinnchlorür, sehr leicht zu Phenylhydrazin reducirt wird, widerspricht augenscheinlich in keiner Weise der Unthätigkeit des Reductionsmittels auf den als Säure wirkenden Diazoniumkörper in alkalischer Lösung. Die Reaction selbst betreffend auf die citirte Abhandl. S. 176 verweisend (s. den Druckfehler mit Cl an $\overset{III}{N}$ statt an $\overset{V}{N}$), bemerke ich nur, dass immer die Gegenwart der starken Säure sowie auch des Zinnsalzes die Entstehung der vollkommenen Base $RNH.NH_2$ wesentlich erleichtern muss. Die Säuren rufen Basen, die Basen Säuren hervor, oder, wie es von Alters her geheissen hat, prädisponiren zu ihrer Bildung und steigern nur, im Ueberschuss vorhanden, die Haltbarkeit des gebildeten Salzes.

Nachricht (27. Juni) ist über die Reaction bestätigende weitere Versuche Folgendes mitgetheilt worden:

„Ich habe auch p-Chlor- und p-Brom- (normales und Iso-) diazobenzolkalium reducirt. Aus den beiden Isosalzen erhielt ich ohne Weiteres 53%—75% p-Chlor- und p-Bromphenylhydrazin, aus den beiden normalen gar kein oder ganz geringe Mengen der betreffenden Hydrazine. Der Unterschied ist frappant.

Etwas anders verhielt sich normales und isodiazosulfanilsaures Salz, insofern hier auch das normale Phenylhydrazinsulfonsäure lieferte, allerdings sehr viel weniger als das Isosalz; ersteres gab etwa 30%, letzteres etwa 70%. Diese Zahlen zeigen auch einen grossen Unterschied, aber merkwürdig ist, dass das sulfurirte, normale Diazotat so viel Hydrazin entstehen lässt.“

Die Allgemeingültigkeit des bei den beiden Formen so wesentlich verschiedenen Verhaltens ist also ausser jedem Zweifel gestellt. Dass es bei der Diazosulfonsäure weniger scharf hervortritt, ist augenscheinlich wiederum ein Beweis für den modificirenden Einfluss des Sulfontheiles. Die Isomerisirung zu Azosulfonsäure geht unter den obwaltenden Umständen hier leichter als sonst vor sich, vielleicht einfach darauf beruhend, dass, um so zu sagen, mit Sulfonsalz zusammengekuppelt, das Diazosalz nicht wie sonst den alleinigen Schwerpunkt für den schützenden Einfluss des von Aussen wirkenden Alkalis ausmacht.[1])

2. Bei gehöriger Vorsicht und Uebung kann aus Diazochlorid und Kalihydrat oder aus normalem Kaliumdiazotat und Essigsäure eine gelbe Fällung des Diazooxydes erhalten werden. (A. a. O. S. 450, 457, 464.)

Dass in beiden Fällen derselbe Körper entsteht:

$$2\,RNN.Cl + 2\,KOH \text{ oder } 2\,RNNO.K + 2\,HOAc = 2\,KCl \text{ oder}$$

$$2\,KOAc + H_2O + \begin{matrix} RNN \\ RNN \end{matrix}\!\!>\!O,$$

zeugt sehr entschieden für den ähnlichen Bau des an Cl und OK gebundenen Diazocomplexes, also in beiden Fällen für wahre Diazo-(Ammonium-)bindung. Dass sie nicht, wie

---

[1]) Vergl. z. B. Bamberger, a. a. O. S. 454.

Hantzsch annimmt (S. 1074), Hydroxylaminanhydride sind, beweist ferner die beispiellose Explosivität, die gewaltsame Reaction mit Benzol u. s. w. und übrigens der wichtige Umstand, dass die stabilen Azosalze mit Essigsäure farblose Hydrate geben, die sich in allem als gewöhnliche Säuren verhalten.

Dass somit unlösliche, gefärbte Anhydride (statt farbloser Hydrate) entstehen, weist andererseits schon darauf hin, dass wir uns in einer Reihe von den Metallen ähnlichen Körpern befinden, die, von den entschieden basischen Eigenschaften abgesehen, nicht dem Kalium, sondern den schweren Metallen, Ag, Hg u. s. w., ähnlich sind, also, wie wohl Bamberger mit vollem Recht annimmt, ganz anderer Art, als die eigentlichen Alkalimetalle, was auch zu gleicher Zeit durch das Vorhandensein von aus Lösung fällbaren bis zu blutrothen Jodiden, gelbgefärbten Rhodaniden u. s. w., neben den intensiv gelben Oxyden, unverkennbar angezeigt wird.

Mit der Fähigkeit, auch mit positiven Metallen Sauerstoffsalze zu geben, ist noch eine Verschiedenheit von Kalium hinzugekommen, zu welcher sonst nicht ein völlig entsprechendes Gegenstück bekannt geworden ist, ohne dass wir deshalb ein solches Verhalten für unmöglich erklären können.

Zur Ergänzung der bemerkenswerthen Ergebnisse der citirten Abhandlung sind mir vom Urheber derselben einige spätere Beobachtungen brieflich mitgetheilt und hier zur Verfügung gestellt worden. Ich lasse die Mittheilung wörtlich folgen:

„*Normales Diazobenzolkalium giebt, mit Benzoylchlorid + NaOH, geschüttelt, Nitrosobenzanilid.*[1])

$$C_6H_5N_2 \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . N . NO \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CO . C_6H_5 \end{array} .$$

(Ebenso mit Acetanhydrid + NaOH Nitrosoacetanilid.)

Isodiazobenzolkalium giebt nun, in gleicher Weise behandelt, keine nitrosirte Säureanilide, sondern verwandelt sich bei dieser Reaction (in fortwährend stark alkalischer Lösung) in normales

---

[1]) Vergl. v. Pechmann, Ber. 27, 651.

Diazotat. Ich glaube, man muss diese merkwürdige Thatsache so erklären: es entsteht zunächst Diazobenzolchlorid:

$$C_6H_5N_2OK + Cl.CO.C_6H_5 = C_6H_5N_2Cl + C_6H_5COOK,$$

welches dann sofort durch das Alkali zu normalem Diazotat wird. Ich glaube diese Erklärung ist aus folgendem Grunde zutreffend.

Bringt man äquimolekulare Mengen Isodiazobenzolkalium + Pikrylchlorid in alkoholischer Lösung bei 5° zusammen, so entsteht pikrinsaures Kali und Diazobenzolchlorid:

$$C_6H_5N_2OK + Cl.C_6H_2(NO_2)_3 = C_6H_5N_2Cl + OK.C_6H_2(NO_2)_3.$$

Jedenfalls ist hier wieder ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Diazotaten festgestellt."

Also kurz gefasst, als wichtiger neuer Beweis:

3. Mit Benzoylchlorid + NaOH giebt das normale Diazotat Nitrosobenzanilid, das Isosalz wird in normales Diazotat verwandelt.

Ich erlaube mir die sehr interessanten Reactionen etwas näher zu verfolgen.

Der auffallende Unterschied beruht augenscheinlich in erster Linie darauf, dass nur bei dem normalen Salze ein gewöhnlicher doppelter Austausch vor sich gehen kann und muss, nach der Formel:

$$\underset{\overset{\vdots|}{N}}{RNOK} + COR.Cl = KCl + \underset{\overset{\vdots|}{N}}{RNOCOR} = \underset{\overset{|}{NO}}{RN}.COR.$$

Dass die Säure eine organische ist, erklärt sehr natürlich die später folgende Umsetzung. Die Wahl zwischen Salzbildung der an sich ziemlich schwachen Säure mit $\overset{v}{N}$ und der viel festeren Paarungsbindung des Kohlenstofftheiles mit $\overset{III}{N}$[1]) kann kaum zweifelhaft sein.

---

[1]) In diesem Falle der Anilinstickstoff selbst, in gewöhnlicher Weise substituirende, einwerthige Radicale bindend, also eine Reaction ganz anderer Art, als die für die Diazokörper speciell bezeichnende Paarung (Kuppelung) an dem Nitritstickstoff. Auch wäre man wohl hier schon ausser dem Bereiche der eigentlichen Diazokörper, mit drei- oder zum mindesten zweifacher Stickstoffbindung.

Beim Isosalze dagegen giebt es keinen Raum für doppelten Austausch, weil dabei unmittelbar keine Salze entstehen können, indem ($X = COR$ oder $C_6H_2(NO_2)_3$):

$$\begin{array}{c} RN \\ \| \\ NOH \end{array} \text{ und XCl weder } \begin{array}{c} RN \\ \| \\ N.Cl \end{array} \text{ noch } \begin{array}{c} RN \\ \| \\ N.OX \end{array} \text{ ergeben.}$$

Das Streben nach Salzbildung wird unbedingt am besten befriedigt, wenn sich die in Bewegung gesetzten Atome so ordnen, dass neben einander $\begin{array}{c} RN.Cl \\ ||| \\ N \end{array}$ und K.OX, beide vollkommene Salze, entstehen.

Wenn auch bis auf Weiteres nur als Beweis für die sehr wesentliche Verschiedenheit der beiden Formen von Alkalisalzen, so ist ferner die wichtige Beobachtung Bamberger's (S. 448) zu erwähnen, wonach

die normalen Alkalisalze momentan mit Alkoholen Diazoester erzeugen, die Isosalze dagegen nicht.

Ueber den näheren Bau der mit Sicherheit nur in einer Form bekannten Diazoester ist man immer noch nicht zur Einigung gekommen. Hantzsch[1]) nimmt sie für Isokörper und dann „mit völliger Sicherheit“ als zu der Antireihe gehörend an, Bamberger erklärt jetzt (S. 448) die Annahme für ungenau, dass auch er sie für Isokörper gehalten, und bleibt dabei stehen, dass „ein abschliessendes Urtheil sich noch immer nicht fällen lässt.“

Es scheint mir jedoch, dass auch bei dem jetzt thatsächlich Gegebenen die Verhältnisse nicht so ganz im Unklaren liegen.

Nach der hier fraglichen Auffassung wäre der zu erwartende Reactionsverlauf:

$$\begin{array}{c} RNO.K \\ ||| \\ N \end{array} + CH_3.OH = K.OH + \begin{array}{c} RNOCH_3 \\ ||| \\ N \end{array} (= \begin{array}{c} RN.CH_3 \\ | \\ NO \end{array}).$$

Das immer sehr eigenthümliche Verhalten, dass Alkohol direct mit dem Kaliumsalze einer Säure den Ester derselben entstehen lässt, muss augenscheinlich darin seinen natürlichen Grund haben, dass noch mehr das Alkalisalz selbst eine Ausnahmestellung einnimmt. CH_3 passt für die eigenthümliche

[1]) Ber. 1895, 3237.

Säure besser als K. Beim Oximsalze finden sich die entsprechenden Verhältnisse nicht. Zur Einwirkung giebt es keinen Anlass.

Viel merkwürdiger ist jedenfalls, dass die so nahe liegende Umsetzung in Nitrosomethylanilin nicht erfolgt und dass auch das Isosilbersalz mit CH_3J denselben, schon an dem intensiven Geruch leicht erkennbaren Ester ergiebt.[1])

Das Diazoniummethyloxyd, $R\overset{V}{N}(\overset{III}{N}).O.CH_3$ würde also hier im Vergleich mit den sonst möglichen, $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.O.CH_3$ und $R\overset{III}{N}(NO)CH_3$, besser als das erstere und bezüglich des letzteren wenigstens gut genug, um nicht ohne Weiteres in dasselbe überzugehen, den Ansprüchen des Fortbestehens entsprechen, und zwar wohl überhaupt als zu der Reihe der Oxyde gehörend, wie etwa H.O.H, Ag.O.Ag, $C_2H_5.O.CH_3$, $RN\overset{V}{N}.O.\overset{V}{N}NR$ u. s. w., worin die Wirkungsart des Sauerstoffs als Verbindungsglied zwischen zwei wenig verschiedenen Radicalen besonders deutlich hervortritt. (Zum Schreiben nach zwei Gliedern, wie etwa $R'NN.OCH_3$ liegt hier eigentlich kein Anlass vor.[2]) Das gemischte Oxyd wäre überhaupt eine völlig normale Verbindungsform, worin sich also, immer vorausgesetzt, dass keine mehr störenden Impulse von Aussen einwirken, von vornherein kein besonderes Streben geltend macht, durch Umsetzung der Atome in eine andere überzugehen, oder, mit anderen Worten, der amphogene Sauerstoff wäre wirklich für den fünfwerthigen radicalbildenden Stickstoff besser passend als für den dreiwerthigen[3]), während dagegen, um nach den Ergebnissen

---

[1]) Bamberger, Ber. 1895, 227.

[2]) Das Wasser selbst leitet ja nicht; also H.O.H, nicht H.OH.

[3]) Da, wie es hierbei wohl zu bemerken ist, die fragliche Reaction ganz spontan („momentan und in der Kälte") vor sich geht, und zwar mit einem Reagens (dem Alkohol selbst), das sonst keine Einwirkung ausübt, so kann es gar nicht Wunder nehmen, dass der Bau des Ganzen so bleibt, wie er von Anfang an war, während die andere Form zu der Reaction ganz unfähig ist. Viel mehr beweist für den eigenthümlichen Vorzug der Oxydbindung mit $\overset{V}{N}$ vor der eigentlichen Esterbindung mit $\overset{III}{N}$, dass nach der gewöhnlichen Estermethode mit Metallsalz und Alkyl-

von Hantzsch's[1]) Untersuchungen über die Thiophenyläther zu urtheilen, bei dem in jedem Falle viel weniger entschieden amphogen wirkenden Schwefel bei weitem leichter die sich eher ganz wie eine Art Paarung an $\overset{II}{S}$ verhaltende Azobindung eintritt, also nach den Formeln:

$$\begin{array}{l} RN.O.CH_3 \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} RN \\ \| \\ NSC_6H_5 \end{array},$$

wobei, von der Verschiedenheit der Alkyle abgesehen, darin wenigstens der Vergleich seinen vollen Werth hat, dass in beiden Fällen nicht mehr als eine Form erhalten worden ist.

Gegen diese Annahme, dass die Sauerstoffalkyläther, der hier fraglichen Entstehungsweise wegen, wahre Diazo-

---

jodid die Silbersalze ohne Unterschied dasselbe, hier als Oxyd bezeichnete, Produkt geben, mag dann bei der Isoform die Umsetzung zur normalen (Oxydform) beim Eintritt des Methyles oder, wie immer möglich, schon im Silbersalze selbst vor sich gegangen sein:

$$\begin{array}{l} RN \\ | \\ NO.Ag \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} RNOAg \\ \| \\ N \end{array} + CH_3J = AgJ + \begin{array}{l} RNOCH_3 \\ \| \\ N \end{array}.$$

Dass es andererseits hierbei bleibt, kann nur darauf beruhen, dass wegen der ganz besonderen Verwandtschaft des Jodes zu Silber die Reaction mit ganz ausnehmender Leichtigkeit und, so zu sagen, ohne jede Anstrengung verläuft. Anders, wenn mit dem Alkalisalze, wohl vor Allem bei Ueberschuss des dem Salze zum Schutz dienenden Alkalis, bei erhöhter Temperatur operirt wird, da sich von Anfang an das Verbindungsstreben der Atome so, wie es für dieselben am natürlichsten ist, geltend machen kann, während das einmal gebildete Oxyd viel leichter in anderer Weise gänzlich zersetzt wird. C paart sich an $\overset{III}{N}$ und der Sauerstoff wirkt nicht mehr amphogen, sondern als Radicalbilder (oder, wie es immer heissen kann, paarend) mit dem zweiten Stickstoffatome, d. h., wie es scheint, auch hier ohne Unterschied für die beiden Salzformen, entsteht z. B. mit Methyljodid das Nitrosophenylmethylamid nach der Formel:

$$\begin{array}{l} RNO.K \\ \| \\ N \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} RN \\ \| \\ NO.K \end{array} + CH_3.J = KJ + \begin{array}{l} RN.CH_3 \\ | \\ NO \end{array}.$$

Dass Schraube und Schmidt in dieser Weise mit dem Isosalze aus dem zuerst erhaltenen leicht zersetzbaren Nitrosokörper bis 80 % Methylanilin erhielten, war bekanntlich der nahe liegende Grund, das neuentdeckte, stabilere Salz nach der Formel RNK.NO, oder als Nitrosophenylammoniaksalz, zu schreiben.

[1]) Ber. 1895, 3237.

(Diazonium-)körper sind, sprechen auch in keiner Weise die Eigenschaften derselben, indem sie alle[1]) „explosiv und spontan zersetzbar sind, mit Phenolen momentan Azofarbstoffe geben und mit Alkalien ausserordentlich leicht verseift werden unter Entstehung normaler Alkalisalze", während, um des Vergleiches wegen auch diese zu nennen (nach Hantzsch, a. a. O. S. 3238) die Thiophenyläther „mit Phenolen keine Farbstoffe geben, an sich relativ beständig und gegen Alkali stabil sind", was alles ebenso entschieden für Azo-, wie das Obige für Diazobindung zu sprechen scheint. Die leichte Verseifung im vorigen Falle wäre als umgekehrter Akt der Massenwirkung wiederum ein Beweis für die leichte Atombeweglichkeit des Ammoniumkörpers im Gegensatz zu der viel festeren Bindung des Azostickstoffs.

Es würde also jedenfalls das, was uns bis jetzt über die merkwürdigen Diazoalkylester bekannt ist, in keiner Weise dem Ammoniumbau der sog. normalen Alkalisalze widersprechen, eher sogar, meiner Ansicht nach, als bestimmter Beweis dafür gelten können.

Als gewissermassen auch ein Beweis für die fragliche Structurisomerie, wenn auch weniger augenfällig als die vorher angeführten, könnte auch die Beobachtung von Hantzsch erwähnt werden, wonach der Uebergang vom Diazochlorid zum normalen Diazotate, und umgekehrt, „mit unmessbarer Geschwindigkeit erfolgt".[2])

---

[1]) Nach Bamberger, Ber. 1895, 226.

[2]) Da ich wohl sonst keinen Anlass finden werde, mehr, als schon im Vorigen geschehen ist, die besondere Abhandlung (Ber. 1896, 1067 ff.) über das neue Diazonium in Betracht zu ziehen, so benutze ich den hier ganz zufällig gegebenen, um die Bemerkung zu machen, dass wohl doch mit dem Vergleiche (S. 1072) zwischen Ammonium und Diazonium in Bezug auf das Verhalten der Chloride zum Alkali und den diesbezüglichen Schlussfolgerungen, nicht das gewonnen ist, was damit beabsichtigt worden ist. So heisst es ungefähr: Weil nach unseren Arbeiten die normalen Diazotate die Configuration der Synazokörper „besitzen, so folgt betreffs der Umwandlung des Diazoniums durch Hydroxylionen", dass, gleichwie Ammoniumchlorid in Ammoniak und Wasser zerfällt, so auch Diazoniumchlorid Syndiazohydrat ergeben muss. Die Reactionen, wovon die Rede ist, sind also, mit den von Hantzsch weggelassenen Ammoniumhydraten ganz einfach (d. h. ohne Rücksicht auf in beiden

Es bleibt uns nur noch übrig, die Eigenthümlichkeiten im Baue des Azoammoniums etwas schärfer hervorzuheben, um sie in Zusammenhang mit den Eigenthümlichkeiten in der chemischen Thätigkeit näher in Betracht zu ziehen.

Augenscheinlich ist Hantzsch[1]) völlig im Rechte, wenn er die Stärke des Phenyldiazoniums mit seiner Eigenschaft als quaternär zusammenstellt, sowie bezüglich des, wenn auch nur sehr flüchtig berührten, übrigens schon vor dem von Bamberger[2]) hervorgehobenen Vergleiches mit dem sog. Jodonium.

$\overset{III}{J}RHCl$ (R, wie immer im Vorigen, $= C_6H_5$) existirt nicht. $\overset{III}{J}R_2Cl$ ist ein vollkommenes Salz. Das Ammonium in $\overset{V}{N}RH_3.Cl$ ist ganz schwach, in $\overset{V}{N}\overset{I}{R}(\overset{III}{N})Cl$ viel entschiedener basisch. Für die Fähigkeit, als basisches Radical zu wirken, scheint es ganz besonders wichtig zu sein, dass die dafür unbedingt nöthige höhere Sättigungsstufe des als Grundlage dienenden Elementes völlig gesichert ist. Der Wasserstoff ist zu leicht beweglich. $\overset{III}{J}H_2Cl$ bleibt unter allen Umständen $\overset{I}{J}H + HCl$. $\overset{V}{N}H_4Cl$ spaltet sich

Fällen entsprechendes oben und unten, links und rechts) ausgeschrieben:

$$H_4N.OH = H_3N + HOH \quad \text{und} \quad \begin{matrix} RN.OH \\ \vdots \\ N \end{matrix} = \begin{matrix} RN \\ \| \\ N.OH \end{matrix}.$$

Dass die Zersetzungsreactionen an sich ganz verschiedener Art sind, zeigt der erste Blick auf die Formeln. Dass Ammoniumhydrat sehr leicht die Ammoniakspaltung erleidet, ist thatsächlich gegeben, aber deshalb keineswegs seine Nichtexistenz. Dass Diazoniumhydrat durch Verschiebung gewisser Atome in Azohydrat übergehen kann, lässt sich wohl schon auch als einfache Thatsache betrachten, aber daraus folgt ebenso wenig, dass es nicht existirt, ohne Rücksicht darauf, dass es, frei gemacht, gleichwie z. B. das Silberhydrat, sehr leicht Wasser verliert. Es bleibt wohl immer noch zur endgültigen Beantwortung die Frage übrig, ob wirklich bewiesen worden ist, dass Diazoniumchlorid mit 2 Mol. KOH augenblicklich Chlorkalium und Kalium-Synacetat ergiebt, oder überhaupt, ob wirklich „thatsächlich" (S. 1067) und nicht nur theoretisch denkbar neben den stabilen Diazokörpern zwei Reihen labiler Diazonium- und Synazo-, also insgesammt drei Klassen „bestehen".

[1]) Ber. **1896**, 1069.

[2]) Dies. Journ. [2] **51**, 590.

bei erhöhter Temperatur in $\overset{\text{III}}{N}H_3 + HCl$. Tritt das stark bindende Phenyl nur theilweise statt Wasserstoff ein, wie beim Anilinchloride $\overset{\text{V}}{N}(C_6H_5)H_3 . Cl$, so macht es hierin keinen Unterschied und trägt nur zur Schwächung des Positiven bei. $N(C_6H_5)_4$ wäre, wenn es sich darstellen liesse, gewiss ein entschieden basisches Radical. Wie bei Jod binär, ist bei Stickstoff quaternär das Endziel des Verbindungsstrebens in diesem besonderen Falle.

Aber das Diazonium besitzt eben diesbezüglich den entschiedenen Vorzug vor allen anderen quaternären Radicalen, wie z. B. dem Tetramethylammonium im Chloride $N(CH_3)_4Cl$, dass die erwähnte Zersetzung unter Erniedrigung der Sättigungscapacität des Stickstoffs ein für alle Mal unmöglich ist, weil ein einfaches Atom eines Grundstoffs (N) auf einmal zwei der für die Dreiwerthigkeit und die eine der für die Fünfwerthigkeit bezeichnenden Valenzeinheiten des chemisch thätigen Stickstoffs bindet und demnach in keiner Weise eine gewöhnliche Ammoniakspaltung (nach $NR_3 + RCl$) zulässt[1]); dieselbe Eigenschaft also, welche mich von Anfang an veranlasste, in dem Diazochloride einen entscheidenden Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu sehen.

In diesem zu besonderer Vollkommenheit ausgebildeten Baue als quaternär könnte die ungewöhnliche Verbindungsfähigkeit sowohl des positiven Radicales an sich unter Einwirkung von Säuren, wie des durch Sauerstoff unter dem Einflusse von Alkalien negativ wirkenden Radicales, eine gewissermaassen genügende Erklärung finden.

Wie $\overset{\text{V}}{N}\overset{\text{I}}{R}\overset{\text{III}}{N} . Cl$ dem $\overset{\text{V}}{N}H_4 . Cl$, so entspricht $\overset{\text{V}}{N}\overset{\text{I}}{R}\overset{\text{III}}{N}O . K$ dem $\overset{\text{V}}{N}\overset{\text{II}}{O}\overset{\text{II}}{O}O . K$, oder dem Sauerstoffsalze des Nitryls NO_2, wovon, was immer sehr bemerkenswerth ist, gleichwie von Diazonium, neben einander das sich allerdings leicht mit Wasser zersetzende Chlorid und das für die Sauerstoffsalze typische Kaliumsalz erhalten werden können, also nach dem allerdings sehr interessanten Schema:

---

[1]) $H_2R\overset{\text{III}}{N} + HCl = H . H_2R\overset{\text{V}}{N} . Cl \longrightarrow \overset{\text{III}}{N}R\overset{\text{V}}{N} . Cl.$

$$\overset{V}{N}\overset{II}{O}\overset{II}{O}.Cl \qquad \overset{V}{N}\overset{I}{R}\overset{III}{N}.Cl \qquad \overset{V}{N}H_4.Cl.$$

$$\overset{V}{N}\overset{II}{O}\overset{II}{O}O.K \qquad \overset{V}{N}\overset{I}{R}\overset{III}{N}O.K \qquad — \qquad .$$

Die Uebergangsstellung, sowohl des Phenyls, wie des dreiwerthigen Stickstoffs, zwischen dem entschieden Negativen und dem entschieden Positiven, wenn auch immer mit vorwiegender Neigung zum Negativen, scheint sie gemeinschaftlich unter dem Einflusse der verschiedenen Impulse für diese doppelte Rolle als Vertreter von Wasserstoff, sowie von Sauerstoff, von H_4, so wie von O_2, besonders geeignet zu machen.

Das Phenylazoammonium nimmt also allerdings hierin eine wirkliche Ausnahmestellung ein, aber, wie es aus Obigem folgt, nur im Vergleich mit dem Ammonium selbst und seinen unmittelbaren Derivaten, NH_4 bis NR_4, nicht aber, wenn wir den Vergleich auch zum negativen Ammonium, dem Sauerstoffammonium NO_2, ausdehnen, da sich der Phenylstickstoffkörper als Uebergangsglied zu erkennen giebt, welches in Bezug auf Verbindungsfähigkeit mit Cl sowohl, wie mit OK nicht mehr ohne Analogie ist und auch den elektrochemischen Eigenschaften nach die natürliche Uebergangsform zwischen den beiden Endgliedern abgiebt, in jeder Reihe, des Ammoniums sowie des Nitryls, das typische Glied darin, so gut es gehen kann, nachahmend.

Bezüglich des stabilen Salzes wäre nicht viel zu sagen. Die ihm entsprechende Säure nach der Formel des Salzes $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}O.K$ wäre natürlich in Allem eine gewöhnliche Oximsäure, mit den beiden Stickstoffatomen in ganz gewöhnlicher Weise als Doppelatom wirkend.

Das Endergebniss dieser ganzen Darlegung wäre also, dass, je mehr umfassend und tiefer eindringend unsere Kenntnisse von den isomeren Diazokörpern geworden sind, sich nur um so mehr auch die Wahrscheinlichkeit gesteigert hat, dass sie nicht stereochemisch, sondern structurchemisch, also entweder als Diazo- oder Azo- (mit $\overset{V}{N}\overset{III}{N}$ oder $\overset{III}{N}\overset{III}{N}$) isomer sind, und zwar nicht nur diejenigen, bei welchen die Möglichkeit von Salz- und Paarungsbindung neben einander von vorn-

herein gegeben ist, sondern, Dank den hervorragenden Arbeiten Bamberger's, auch die Diazosalze mit Alkalien, bei welchen viel weniger Anlass gewesen ist, von vornherein eine derartige Isomerie zu erwarten.

Nach Bamberger's bestimmter Erklärung[1]) ist die Meinungscontroverse seinerseits beendet und sein letztes Wort n der Frage gesprochen worden. Sollte daraus folgen, dass auch seine experimentellen Arbeiten in diesem Gebiete aufhören werden, so wäre es allerdings ein schwierig zu ersetzender Verlust für die Wissenschaft. Es wird doch hoffentlich nicht dieser Fall eintreten. Dunkle Punkte giebt es allerdings immer noch genug, die auf Beleuchtung harren. Den Nachweis zu liefern, dass er thatsächlich als Sieger aus dem Kampfe gegangen ist, war mir von Anfang an die Hauptaufgabe dieser Darlegung und der alleinige Grund meines erneuten Auftretens die Diazokörper überhaupt betreffend.

Vorausgesetzt die allgemeinere Anerkennung, dass das Endresultat des Streites kein anderes gewesen ist, wäre also die Stereotheorie der Diazokörper auch in ihrer jetzigen Form, mit den Stereoformeln auf blosse Ausnahmefälle beschränkt, nicht mehr als haltbar zu erachten. Aber gewiss wird deshalb nicht der Werth der vielen schönen Entdeckungen, mit denen Hantzsch die Diazochemie bereichert hat, oder sein ganz besonderes Verdienst, zum völlig ernsthaften Suchen nach der Antwort auf die Frage: Wie sind die Diazokörper constituirt? angeregt zu haben, in irgend einer Weise verringert. Was er für seine Theorie leisten wollte, ist im grossen Ganzen wie in den Einzelheiten für die Wissenschaft nicht verloren gegangen. Von dem allgemeinen Standpunkte, welchen er von Anfang an annahm, bei ausschliesslicher Anwendung der Azoformeln, von einer Zeit herrührend, als noch ein dreiwerthiger Stickstoff das allein Denkbare war, konnte es an sich keinen Grund geben für die Annahme, dass die sonst so augenfällige Analogie zwischen $R\overset{III}{N}:\overset{III}{N}.OH$ und $R.\overset{III}{C}H.\overset{III}{N}.OH$ (z. B. in den geschlossenen Ketten decken sich ja CH und N ganz vollständig) hier, bei der so ungemein leichten Beweglichkeit der Atome, wegen des ungestümen Strebens des CH vertretenden

[1]) Ber. 1896, 1390.

Stickstoffs, wo sich nur die Impulse dazu darbieten, fünfwerthig zu wirken, völlig verwischt werden soll. Anders, wenn wir von vornherein dieses Streben in den Vordergrund setzen, da es gar nicht Wunder nehmen kann, dass der Wechsel der Sättigungscapacität und damit fast aller anderen Eigenschaften des Grundstoffes ein Naturgesetz höheren Ranges ist, als das Vermögen, durch sterisch verschiedene Stellung im Complexe die Eigenschaften des Ganzen nach in seiner Weise bestimmten Regeln wechseln zu lassen.

Dass ich meinestheils mir nur deshalb zugetraut habe, mich über den Bau der Diazokörper auszusprechen, weil ich in ihnen ein in selten schlagender Weise sprechendes Beispiel für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zu finden glaubte, brauche ich nicht hier zu wiederholen.

Die neuen Aufschlüsse über die durchgreifende Bedeutung dieser Fünfwerthigkeit in Bezug auf die Constitution der Diazokörper, welche mir durch die letzten Beobachtungen Bamberger's — die Endpunkte, um so zu sagen, der langen Reihe seiner vielen reichen Erfahrungen im Gebiete der Diazochemie — unverkennbar zur Kenntniss kamen, waren mir allzu überraschend und mussten mir allzu wichtig erscheinen, dass ich mich nicht aufgefordert fühlen sollte, bei dem vielleicht für längere Zeit eingetretenen Stillstande im Meinungstausche, für die immer noch, wohl entschiedener als jemals früher, bestrittene structur-chemische Auffassung der Diazoisomerien von meinem besonderen Standpunkte aus ein schlichtes Wort zu reden, sowie auch im nächsten Anschluss daran den Versuch zu machen, zur Deutung des Räthselhaften im Verbleiben dieser Fünfwerthigkeit, auch wo sie unter ähnlichen Umständen sonst ihren Dienst versagt, einen, wenn noch so geringfügigen Beitrag zu liefern.

Zuletzt bleibt nur noch übrig, die starken Bedenken wenigstens nicht ganz unerwähnt zu lassen, die ich in Bezug auf dieses ganze Vornehmen meinerseits in Folge davon zu überwinden gehabt habe, dass ich, obgleich eigentlich selbst nur Beobachter aus der Ferne, gegen einen Diazochemiker, wie Hantzsch, und seine auf jahrelange Arbeiten begründete theoretische Auffassung immerfort als Kritiker aufgetreten bin, eine Stellung zur ganzen Frage, die ich gewiss am liebsten

von vornherein vermieden hätte, aber wegen der Beschaffenheit der Aufgabe in keiner Weise vermeiden konnte. Der Vergleich der Ergebnisse der in Rede stehenden Diazoforschungen überhaupt mit den vorausgesetzten Forderungen der allgemeinen Verbindungsgesetze war mir wohl, wie sonst immer meinerseits, auch hier die Hauptsache. Um aber die Beweisführung einigermaassen vollständig zu machen, konnte nicht unterlassen werden, auch auf das mehr speciell für die entgegengesetzte Meinung Angeführte einzugehen.

Dass ich dennoch, dieser persönlichen Bedenken ungeachtet, dabei geblieben bin, mit der Abfassung dieses Aufsatzes meine Darlegungen im Gebiete der Diazochemie zu Ende zu führen, hat, abgesehen von den zunächst bestimmenden Gründen, nur auf der allerdings nicht entfernt liegenden Vorstellung beruht, dass es bei wissenschaftlichen Fragen, dermassen schwierig zu lösen, wie es die hier vorliegenden sind, rein sachlich nicht ohne Nutzen sein kann, dass sie von möglichst verschiedenen Standpunkten in Betracht gezogen werden. Das abschliessende Urtheil kann dadurch nur erleichtert werden.

In jedem Falle steht so viel fest, dass, noch mehr als es schon früher in hohem Grade der Fall war, durch diese Entdeckungen der letzten Zeit die Chemie der aromatischen Diazokörper für die ebenso schwierige, wie weit umfassende und in jeder Hinsicht bedeutungsvolle Chemie des Stickstoffs und damit für die Chemie überhaupt von ausnehmender Wichtigkeit geworden ist.

Lund, im Juni 1896.

Ueber die Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin;

von

A. Edinger und H. Lubberger.

Nachdem, wie aus früheren Versuchen Edinger's hervorgeht, die Anlagerung von Schwefel an Chinolinstickstoff sowohl in Form anorganischer, wie organischer Reste zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht worden war[1]), lag es nahe, die Einführung des Schwefels auch für Kernwasserstoff des Chinolins zu probiren. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden in zweierlei Richtungen ausgeführt, und zwar, wie bereits auf der Naturforscherversammlung in Frankfurt mitgetheilt wurde, ist Chinolin der Einwirkung von SCl_2 und S_2Cl_2 unterworfen worden.

Die hierbei entstehenden Körper habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Lubberger untersucht und ergaben sich dabei folgende Resultate:

I. Einwirkung von Schwefelbichlorid, SCl_2, auf Chinolin

a) im Rohr bei 180°,
b) im Kolben bei 200°,
c) im Oelbad bei 135°—140°.

Hierbei wurde gefunden, dass sowohl im Rohr, wie im Kolben (bei 200°) jeweils drei Produkte entstehen, und zwar:

1. eine schwefelhaltige, noch schwach basisch reagirende Verbindung, welche auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

Auf die Constitution dieser Verbindung wird später näher eingegangen werden.

2. ein Monochlorchinolin, wie die genaue Untersuchung ergeben hat, das bisher lang gesuchte β-Chlorchinolin,

3. ein Trichlorchinolin vom Schmelzp. 186°.

Beim Erhitzen von SCl_2 mit Chinolin im Oelbad bis auf den Siedepunkt von S_2Cl_2 wurden nur Halogenprodukte erhalten und keine Schwefelbase.

---

[1]) Vergl dies. Journ. [2] 51, 91 ff. Deutsche med. Wochenschrift 1895, Nr. 24: Ein chemischer Beitrag zur Stütze des Princips der Selbstdesinfection. Verhandl. deutscher Naturforscher u. Aerzte 1895, 2, 56.

Es resultirten nämlich nur β-Chlorchinolin und Trichlorchinolin. Diese auffallende Erscheinung gab Veranlassung, auch die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Chinolin zu studiren. Die Versuche wurden sowohl im Schliessrohr bei 180°, wie im Kolben auf dem Sandbad bei ca. 200° ausgeführt.

In beiden Fällen gelang es nur die Schwefelbase zu erhalten, von Chlorprodukten konnte nur wenig, meist gar nichts eliminirt werden.

Nach diesen Ergebnissen scheint es nicht unwahrscheinlich, dass bei den Reactionen mit SCl_2 Chlorabgabe unter Bildung von S_2Cl_2 statt hat, und dass dieses Chlor im Entstehungszustand diese merkwürdige Chlorirung hervorruft.

Betrachten wir nunmehr zuerst die Einwirkung von S_2Cl_2 auf Chinolin genauer, da dabei nur ein Produkt entstand, und später diejenige von SCl_2, bei der die genannten drei Körper sich bilden.

II. Chinolin und S_2Cl_2.

Beim Vermischen von Chinolin mit S_2Cl_2 in der Kälte tritt keine Reaction und Erwärmung ein. Erhitzt man jedoch ein Gemisch von 1 Vol. Chinolin mit ca. 3 Vol. S_2Cl_2 im offenen oder geschlossenen Gefäss mehrere Stunden auf 150°, so entsteht eine Verbindung, die auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise in reinem Zustande erhalten.

Das dunkelbraune, zähflüssige, manchmal auch feste Rohprodukt wird mit verdünnter Salzsäure (1:2) so oft ausgekocht, bis die Auszüge nicht mehr deutlich gefärbt sind.

Sind die vereinigten Auszüge stark gefärbt, so setzt man $^1/_2$ Vol. Wasser zu, wodurch die färbenden Verunreinigungen gefällt werden. Das Filtrat, oder nur wenig gefärbte Auszüge, werden mit Alkalien soweit neutralisirt, dass eine eben noch schwach saure Reaction bemerkbar bleibt, und der entstehende Niederschlag abgesaugt.

(Im Filtrat sind geringe Mengen salzsauren Chinolins vorhanden, gechlorte oder geschwefelte Chinoline waren bei den im geschlossenen Gefäss vorgenommenen Versuchen nicht, oder nur in sehr geringer Menge nachweisbar. Bei Versuchen im

offenen Kolben, wo 10 Grm. Chinolin mit 25 Ccm. S_2Cl_2 im Oelbad am aufsteigenden Kühler so lange auf 150° erhitzt worden waren, bis der Kolbeninhalt fest war, konnte nur ganz schwache Entwicklung von freiem Chlor wahrgenommen werden, und hatten sich einige Krystalle von salzsaurem Monochlorchinolin im Kolbenhals abgesetzt. Ihre Menge war jedoch gering.)

Der abgesaugte Niederschlag der Schwefelbase wird auf Thontellern getrocknet und dann aus kochendem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält dann lange, glänzende Nadeln, die bei 306° schmelzen. Nach der oben beschriebenen Methode im offenen Kolben erhält man aus 10 Grm. Chinolin 4—5 Grm. der reinen Base.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser kochendem Eisessig, Xylol und Naphtalin, ist die Verbindung fast ganz unlöslich.

Aus den Analysen der Base, sowie mehrerer Derivate, ergiebt sich, dass der Körper auf 1 Mol. Chinolin 1 Atom Schwefel enthält.

Schwefelbestimmung in der Base nach Carius:

1. 0,1424 Grm. gaben 0,2010 Grm. $BaSO_4$ = 0,0276 Grm. S = 19,4% S.
2. 0,1055 Grm. gaben 0,1535 Grm. $BaSO_4$ = 0,0210 Grm. S = 19,9% S.

	Berechnet für $(C_9H_5N)_2S_2$:	Gefunden: 1.	2.
S	20	19,4	19,9 %.

Verbrennung:

0,2276 Grm., bei 140° getrocknet, gaben 0,564 Grm. CO_2 = 0,1538 Grm. C und 0,0746 Grm. H_2O = 0,00828 Grm. H_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C	67,9	67,57 %
H	3,14	3,6 „.

Stickstoffbestimmung:

0,1748 Grm. gaben bei 18° u. 752 Mm. Barometerstand 14,4 Ccm. Stickstoff = 0,0168 Grm. Stickstoff = 9,6 %.

	Berechnet:	Gefunden:
N	8,9	9,6 %.

Die basischen Eigenschaften des Chinolins sind in dieser neuen Verbindung sehr herabgemindert, so dass die Salze mit Mineralsäuren, sogar mit Chromsäure schon von wenig kaltem

Wasser vollständig zersetzt werden. Gegen Wasser beständig sind nur die Halogenalkylate.

Jodmethylat.

Man erhitzt die Base mit etwas überschüssigem Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden auf 150°. Der Röhreninhalt löst sich dann vollständig in kochendem Wasser, aus dem sich beim Erkalten das Additionsprodukt in kleinen, dunkelrothen Krystallen abscheidet.

0,2400 Grm. verloren, bei 180° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 0,0120 Grm. H_2O = 5,0 % H_2O.

0,2280 Grm. getrockn. Substanz gaben 0,1762 Grm. AgJ = 0,0952 Grm. J = 41,75 % J.

	Berechnet für $CH_3JC_9H_4NS_2C_9H_5NCH_3J$:	Gefunden:
J	42	41,45 %.

Berechnet für $2H_2O$:	Gefunden:
5,6	5,0 %.

Dieses Jodmethylat wurde in der üblichen Weise mit Chlorsilber umgesetzt. Das entstandene Chlormethylat ist, wie alle bisher bekannten Chlormethylate, in Wasser sehr viel leichter löslich als das Jodalkylat; es scheidet sich aus Wasser erst beim völligen Verdunsten im Exsiccator ab in langen, strahligen Nadeln, die bei 284°—285° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, leicht in Eisessig, aus dem es durch Ueberschichten mit Aether und Stehenlassen in kleinen, glänzenden, röthlichen Nadeln erhalten werden kann.

Aus dem so entstandenen Chlormethylat wurde das Platindoppelsalz dargestellt.

0,1055 Grm. verloren, bei 115° getrocknet, 0,0065 Grm. Wasser = 6,1 % H_2O.

0,0998 Grm. getrockn. Substanz lieferten 0,0260 Grm. = 26,05 % Pt.

Berechnet Pt für $(C_9H_5NCH_3ClS)_2PtCl_4$:	Gefunden:
25,9	26,05 %.

Berechnet für $3H_2O$:	Gefunden:
6,6	6,1 %.

Von den Mineralsäuresalzen konnte nur das Sulfat analysenrein hergestellt werden, da es allein gut und beständig aus Wasser krystallisirt.

Löst man die Base in möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, so krystallisirt beim Erkalten das Sulfat in kleinen, deutlich ausgebildeten, glänzenden, gelben Krystallen, die 2 Mol. H_2O enthalten, das sie an der Luft, unter Verwitterung, theilweise abgeben.

1. Addirter Schwefel, bestimmt durch Ausfällen der mit conc. Salzsäure angesäuerten Lösung mit Chlorbaryum:

0,1760 Grm. gaben 0,0937 Grm. $BaSO_4$ = 0,0128 Grm. S = 7,2 %.

2. Gesammtschwefel, nach Carius bestimmt:

0,1687 Grm. gaben 0,2565 Grm. $BaSO_4$ = 0,0352 Grm. S = 20,8 %.

3. Wasserbestimmung:

0,1936 Grm. gaben 0,0141 Grm. Wasser = 7,3 %.

	Berechnet für $(C_9H_6SN)_2H_2SO_4+2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	7,9	7,3 %
Addirter Schwefel	7,02	7,2 „
Gesammtschwefel	21,05	20,8 „ .

Das salzsaure Salz fällt aus heisser Lösung in conc. Salzsäure als leichtes, gelbbraunes Pulver aus, das nicht analysirt wurde, nachdem sich gezeigt hatte, dass sogar das Platinsalz zu leicht dissociirte.

Das Platindoppelsalz darzustellen wurde auf folgende Weise versucht: Die Base wurde in conc. Salzsäure heiss gelöst und die Lösung mit conc. Lösung von Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein sehr feinpulveriger, rother Niederschlag ab. Die meiste Flüssigkeit wurde abgegossen, der Rest auf ein Filter gebracht und mit wenig Alkohol ausgewaschen; hierbei wurde das Salz zum Theil schwammig, offenbar unter Verlust von $PtCl_4$.

0,1215 Grm. Substanz gaben 0,0258 Grm. Pt = 21,2 %.

0,1551 Grm. bei 135° bis zu constantem Gewicht getrockneter Substanz gaben 0,0395 Grm. Pt = 25,4 %.

Berechnet:	Gefunden:
26,8	25,4 %
—	21,2 „ .

Ebenso wenig gelang es, ein reines Chromat zu erhalten, da sich dieses schon mit kaltem Wasser vollständig in Base und Säure zerlegen lässt.

Schön krystallisirt ist die Verbindung mit Trinitrophenol, die aus viel heissem Eisessig in kleinen, goldgelben, glänzenden Krystallen ausfällt. Schmelzp. 281°.

Die bisher mitgetheilten Analysen lassen nur folgende Constitutionsformeln zu:

1. C_9H_6NSH; 2. $NC_9H_6S—SC_9H_6N$; 3. C_9H_5SN;

4. $NC_9H_5\langle S_2 \rangle C_9H_5N$.[1])

Von diesen Formeln wird die mit der anthracenartigen Schwefelbindung durch das ganze Verhalten der Base gegen Oxydations- und Reduktionsmittel, sowie glühendes Kupfer am wahrscheinlichsten, auch würden die beiden ersten Formeln mehr Wasserstoff verlangen, als gefunden worden ist.

Die diesbezüglichen Versuche sind hier beschrieben.

Oxydationsversuche.

Die Base wurde in schwefelsaurer und Eisessiglösung mit Chromsäuremengen behandelt, welche 2, 4, 6 und 8 Atomen Sauerstoff entsprachen, und zwar wurde die Chromsäure theils von vornherein vollständig zugesetzt, theils auch allmählich zugeführt. Reduction der Chromsäure war nach 4—8 Stunden immer eingetreten; jedoch konnten nie Oxydationsprodukte, vor allem keine Spur von Sulfonsäuren isolirt werden.

Die Base war entweder total verbrannt oder unangegriffen.

Bei den Oxydationen in schwefelsaurer Lösung wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt; das Filtrat enthielt kein organisches Baryumsalz, dagegen konnte aus dem Niederschlag durch Auskochen mit Xylol unveränderte Base, lange Nadeln vom Schmelzp. 306°, isolirt werden.

In einem Falle hatte sich, als 0,5 Grm. Substanz verwendet worden waren, beim Erkalten 0,5 Grm. Sulfat in schönen Krystallen wieder abgeschieden, so dass direct ersichtlich ist, dass die Chromsäure nur zur vollständigen Verbrennung eines geringen Theils der Base gedient hat.

Bei den Oxydationen in Eisessig war der Verlauf der gleiche, denn wenn die verdünnte Flüssigkeit theilweise mit Ammoniak neutralisirt wurde, schied sich ein Niederschlag ab, der aus Eisessig in langen Nadeln, ebenfalls vom Schmelzpunkt 306°, krystallisirte.

---

[1]) Vergl. den analogen Körper des Benzols, Krafft, Ber. 29, 436—437.

Kaliumpermanganat

wirkt in alkalischer Lösung überhaupt nicht ein, in essigsaurer wird das Molekül zerstört, und es lässt sich in der Flüssigkeit Schwefelsäure nachweisen.

Salpetersäure vom spec. Gew. 1,1 und 1,2 wirkt beim Kochen nicht ein, stärkere Säure führt, bei langem Kochen, zum Zerfall des Moleküls.

0,5 Grm. mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht einmal aufgekocht, ergab lediglich das salpetersaure Salz der Base; die freigemachte und aus Eisessig krystallisirte Base schmolz bei 306°.

Dieses Verhalten wäre ganz unverständlich bei einem Chinolinsulfhydrat oder Chinolindisulfid, da solche Verbindungen nach den bisherigen Erfahrungen leicht zu Sulfonsäuren oxydirt werden. Dagegen ist dieses Verhalten einigermaassen erklärlich, wenn man folgende Constitution annimmt:

$$NC_9H_5\langle{}^{S}_{S}\rangle C_9H_5N.$$

Die Einwirkung von Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 unter Druck bei 150° im Schiessrohr ergab stets eine fast völlige Verbrennung der Base. Analysirbare Mengen eines Körpers, der bei 228°—230° schmolz, wurden erhalten, wenn man die Menge der Salpetersäure auf ein Minimum beschränkte (5 Ccm. auf 0,4 Grm. Substanz), dann aber die Temperatur au 220° steigen liess.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung, die bisher nicht näher untersucht werden konnte, ergab:

0,1787 Grm. = 0,3675 Grm. CO_2 = 0,1002 Grm. = 56 % C.
0,079 Grm. H_2O = 0,0087 Grm. H = 4,8 % H.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass wir ein Gemenge von Pyridinmono- und Pyridindicarbonsäure vor uns haben, denn für erstere wurde berechnet:

58,5 % C und 4 % H, für letztere 50 % C und 3 % H.

Reductionsversuche.

Um weitere Beiträge über die anthracenartige Constitution der Schwefelbase zu bringen, wurden folgende Reductionsversuche angestellt:

1,0 Grm. wurde in 20 Grm. absolutem Alkohol fein zertheilt und ein Ueberschuss von Natrium eingetragen.

Die Base blieb vollkommen unverändert, und ein in der Siedhitze durchgeführter Versuch hatte ganz das gleiche Ergebniss.

Ebenso wenig konnte die Verbindung gespalten werden, wenn sie in verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Kälte oder der Hitze mit frisch bereitetem Natriumamalgam behandelt wurde.

Der Schmelzpunkt der aus der sauren Lösung mit Alkali ausgeschiedenen Base lag nach einmaliger Krystallisation aus Eisessig bei mehreren Versuchen immer bei 306°.

Bei anhaltendem Kochen des salzsauren Salzes mit Zinnchlorür in salzsaurer Lösung machte sich zwar ein schwacher Schwefelwasserstoffgeruch bemerkbar, aber es konnte nur unveränderte Base isolirt werden.

Selbst concentrirteste Jodwasserstoffsäure wirkte nicht ein.

Als 1 Grm. mit 10 Grm. Jodwasserstoffsäure im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt worden war, enthielt das Rohr undeutliche Krystalle. Die gereinigte Verbindung schmolz, lange Nadeln aus Eisessig bildend, scharf bei 306°.

Diese enorme Beständigkeit gegen Reductionsmittel macht die Anthracenformel sehr wahrscheinlich.

Eiuen weiteren Beweis für die oben angenommene Formel giebt das Verhalten des Körpers gegen glühendes Kupfer.

1 Grm. wurde mit Kupferpulver innig gemengt und in einer Retorte noch 1 Cm. hoch mit Kupfer überschichtet. Bei Rothgluth sublimirte die unveränderte Base durch das glühende Kupfer hindurch, unter beträchtlicher Verkohlung.

Für sich ist die Base bei gewöhnlichem Druck unzersetzt sublimirbar.

Sublimation unter vermindertem Druck.

1 Grm. wurde in einem kleinen Destillirkölbchen im Oelbad erhitzt, die Quecksilberkugel des Thermometers im Kölbchen beschlug sich mit langen Nadeln der Base, als die Temperatur des Oelbades 260° war. Das innere Thermometer zeigte dabei 170°.

Der Druck war 28 Mm. Quecksilber. Die Base sublimirt also unter 28 Mm. Druck bei 170°.

Molekulargewichtsbestimmungen in Naphthalin erwiesen sich bei der obigen Schwefelbase als nicht durchführbar, da jede derartige Bestimmung von der vorhergehenden total abweichende Resultate ergab.

III. Chinolin und SCl_2.

Schwefeldichlorid, SCl_2, wirkt sehr heftig auf Chinolin ein.

Man mischt Chinolin (1 Mol.) unter Wasserkühlung mit SCl_2 (2 Mol.), die so langsam zugegeben werden müssen, dass man den Kolben noch mit der Hand anfassen kann, lässt im Wasser stehen, bis keine freiwillige Erwärmung mehr bemerkbar ist und erwärmt dann im Oelbad allmählich bis auf 130° bis 140°.

Hierbei erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Brei von Krystallen, die von S_2Cl_2 durchtränkt sind.

Zur Entfernung des Chlorschwefels schüttelt man den Kolbeninhalt nach dem Erkalten mit Aether gehörig durch, filtrirt ab und wäscht mit Aether nach. Dieser löst den Chlorschwefel und salzsaures Chinolin.

Zur vollständigen Entfernung des letzteren wird das ausgewaschene Reactionsgemenge in dünnen Schichten auf Thonteller gestrichen, wobei allmählich alles salzsaure Chinolin aufgesogen wird, während die gechlorten Produkte zurückbleiben.

Die Masse wird daher zunächst feucht, im Verlauf weniger Stunden aber wieder hart und trocken. Sie stellt alsdann ein Gemisch von salzsaurem Monochlorchinolin mit höher gechlorten Produkten dar.

Die Trennung gelingt am leichtesten folgendermaassen:

Man verreibt mit conc. Natronlauge und schüttelt nach dem Verdünnen mit Wasser mehrmals mit Aether aus. Die von der Lauge und der ungelösten Masse getrennten Aetherauszüge werden verdunstet. Sie hinterlassen ein Oel, das aber noch keinen einheitlichen Körper darstellt, da es zwischen 240° und 265° übergeht. Man behandelt es daher mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das Monochlorchinolin gelöst wird, während höher gechlorte Produkte ungelöst bleiben. Letztere

giebt man zu den beim Ausschütteln mit Aether erhaltenen Rückständen.

Aus dem schwefelsauren Filtrat wird das Monochlorchinolin mit Alkali abgeschieden und zu völliger Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt.

Das so erhaltene Monochlorchinolin ist eine fast wasserhelle Flüssigkeit von schwach an Chinolin erinnerndem Geruch, siedet unter 743 Mm. ganz constant bei 255° und ist sehr hygroskopisch.

Chlorbestimmung:

0,4227 Grm. frisch destillirter Substanz gaben nach Carius 0,3693 Grm. AgCl = 0,0913 Grm. Cl = 21,6 %, berechnet 21,71 % Cl.

Die Ausbeute betrug 10 Grm. aus 30 Grm. Chinolin.

Monochlorchinolinchlorhydrat.

Glänzende, breite Nadeln aus Alkohol, unzersetzt sublimirend und bei 210° unter lebhaftem Schäumen schmelzend.

Chlorbestimmung nach Carius:

0,1500 Grm. Substanz gaben 0,2168 Grm. AgCl = 0,0536 Grm. Cl = 35,7 % Cl, berechnet für $C_9H_6ClNHCl$: 35,5 % Cl.

Platinsalz.

Das salzsaure Salz wurde in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Platinchlorid gefällt. Es bildet feine Nädelchen und enthält 2 Mol. Wasser.

0,1055 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,0051 Grm. H_2O = 4,8 %.
0,1032 Grm. nicht getrockneter Substanz gaben 0,0260 Grm. Pt = 25,1 % Pt.
0,0997 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,026 Grm. Pt = 26 % Pt.

	Berechnet für $(C_9H_6ClNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,6	4,8 %
Pt	25,2	25,1 „.

	Berechnet für $(C_9H_6ClNHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,4	26,0 %.

Monochlorchinolinsulfat.

Das Chlorchinolin wurde in Alkohol gelöst und genau 1 Mol. H_2SO_4 zugegeben. Nach dem Verdunsten des Alkohols

hinterblieb das Sulfat in glänzenden Nadeln, die bei 148° bis 150° schmolzen.

Schwefelsäurebestimmung:

0,2541 Grm. gaben 0,2225 Grm. $BaSO_4$ = 0,0916 Grm. SO_4 = 36,05 %.

Berechnet für $C_9H_6ClNH_2SO_4$:	Gefunden:
36,7	36,0 %.

Das geringe Minus an H_2SO_4 rührt zweifellos von einer Beimengung von neutralem Sulfat her.

Monochlorchinolinbichromat.

Eine verdünnte schwefelsaure Lösung des Monochlorchinolins versetzt man mit Kaliumbichromatlösung; das Doppelsalz krystallisirt alsdann im Verlauf einiger Stunden in breiten, rothgelben Nadeln, die bei 118°—119° schmelzen.

0,252 Grm. gaben 0,0700 Grm. Cr_2O_3 = 19,05 % Cr.

	Berechnet für $(C_9H_6ClN)_2H_2Cr_2O_7$:	Gefunden:
Cr	19,2	19,05 %.

Jodmethylat.

Das Monochlorchinolin vereinigt sich mit Jodmethyl schon bei gewöhnlicher Temperatur; man beschleunigt die Reaction jedoch zweckmässig durch Erwärmen der Componenten in geschlossenem Gefäss (zugeschmolzenem Reagenzglas) im Wasserbad. Es ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in goldgelben mehrere Centimeter langen Nadeln.

Jodbestimmung:

0,1086 Grm. Subst. gaben 0,0835 Grm. AgJ = 0,0451 Grm. J = 41,52 % J.

	Berechnet für $C_9H_6ClNJCH_3$:	Gefunden:
J	41,56	41,52 %.

Das Jodmethylat hat die sehr merkwürdige Eigenschaft, unzersetzt zu sublimiren. Erhitzt man eine Probe im Schmelzpunktrohr, so bleibt sie ganz unverändert bis 276°, sublimirt aber bei dieser Temperatur vollständig in den aus dem Oel hervorragenden Theil des Röhrchens. Das Sublimat hat genau die gleiche Farbe wie das ursprüngliche Produkt.

Stellungsnachweis des Chlors.

Von den 7 möglichen Monochlorchinolinen sind 6 bekannt und wohl charakterisirt, nämlich das o-, m-, p-, a-, α-, γ-Monochlorchinolin:

o-Siedep. 288°; (Claus u. Schöller, Dissert., Freib. 1890).
m-Siedep. 257°; Bichromat, Schmelzp. 109°; Jodmethylat, Schmelzp. 231; (Buchka-Calm, Chemie des Pyridins).
p-Siedep. 261°; Schmelzp. 40°; (Claus u. Stiebel, Dissertation, Freib. 1888).
a-Siedep. 268°; Schmelzp. 31°; (Freydl, Wien. Mon. 8, 582).
α-Siedep. 267°; Schmelzp. 37°—38°; (Friedländer, Ber. 15, 333).
γ-Siedep. fest; (Kretschy, Wien. Mon. 2, 77; Frobenius, Dissert., Freib. 1896, aus γ-Amidochinolin).

Das hier beschriebene ist mit keinem derselben identisch und muss daher als β-Chlorchinolin angesehen werden. Dieses β-Chlorchinolin musste nach Analogie der bisher auf diesem Gebiete ausgeführten Oxydationen mit Salpetersäure im Rohr nach Claus[1]) eine Chlorpyridincarbonsäure liefern.

Je 0,3 Grm. Monochlorchinolin in Form des salpetersauren Salzes wurden mit 8 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im geschlossenen Gefäss zunächst 4 Stunden auf 150° und dann 3 Stunden auf 230° erhitzt.

Es stellte sich jedoch bei einer Reihe von Versuchen heraus, dass sich das Chlorchinolin nur sehr schlecht nach diesem Verfahren oxydiren lässt, denn einerseits platzten 30% der eingelegten Röhren, und andererseits konnte aus dem Oxydationsprodukt nur geringe Menge einer chlor- und stickstoffhaltigen Carbonsäure erhalten werden. Da nun nach dem ersten Erhitzen auf 150° niemals das Auftreten eines Nitroproduktes beobachtet worden war, das nach den bisherigen Angaben hierbei hätte gebildet werden müssen, so wurde das Chlorchinolin zunächst nitrirt und das Nitrirungsprodukt der Oxydation unterworfen.

Man führt die Nitrirung aus durch Eintragen von trockenem salpetersauren Monochlorchinolin in ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure unter Wasserkühlung, Stehenlassen während 2 Stunden und Eintragen in kaltes Wasser. Die Nitroprodukte werden dadurch in gelblichen Flocken gefällt, die sich leicht absaugen lassen und bei 119° schmelzen.

[1]) Klavehn, Dissert., Freib. 1893.

Nach dem allgemeinen Verhalten des Chinolins war es wahrscheinlich, dass bei dieser Nitrirung zwei Isomere entstehen würden. In der That besteht das Rohprodukt auch zum grössten Theil aus einer bei 127° schmelzenden und zum kleineren aus einer bei 105°—107° schmelzenden Verbindung. Die Trennung gelingt unter Benutzung des Umstandes, dass sich beide Isomere in kochender verdünnter Schwefelsäure auflösen, dass aber beim Erkalten nur das bei 107° schmelzende in Lösung bleibt, während das andere in langen, glänzenden Nadeln ohne Schwefelsäure auskrystallisirt.

Die nähere Untersuchung dieser beiden Chlornitrochinoline, insbesondere der Stellungsnachweis der Nitrogruppen, bleibt ebenso wie die Sulfonirung des Chlorchinolins einer späteren Untersuchung vorbehalten.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche wurde nur das bei 127° schmelzende Chlornitrochinolin benutzt, da die Menge des anderen zu gering war.

Stickstoffbestimmung:

0,2075 Grm. gaben 24,2 Ccm. Stickstoff bei 18° und 735 Mm. Barometerstand = 0,0276 Grm. Stickstoff = 13,3 %.

Berechnet für $C_9H_5ClNO_2N$: 13,4 %.

Dieses Chlornitrochinolin hat nur noch sehr schwache basische Eigenschaften. Es löst sich in verdünnter heisser Schwefelsäure leicht auf, beim Erkalten krystallisirt aber kein Sulfat, sondern das reine Chlornitrochinolin in feinen Nadeln. Ebenso krystallisirt es unverändert aus einer verdünnt schwefelsauren, Chromsäure enthaltenden Lösung aus.

Durch Abdampfen einer Lösung in conc. Salzsäure wurde ein bei 95° schmelzendes Chlorhydrat erhalten in farblosen Nadeln, durch Fällen der Lösung in conc. HCl mit Platinchlorid ein Platinat.

Die Oxydation dieses Chlornitrochinolins geschah folgendermaassen:

0,4 Grm. Substanz wurden mit 6 Ccm. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,13 im Rohr $2^1/_2$ Stunden auf 215°—220° erhitzt.

Nach dem Erkalten waren die Röhren mit einem festen, schneeweissen Krystallkuchen erfüllt, aus dem die β-Chlornicotinsäure durch einmaliges Krystallisiren aus Eisessig leicht

rein erhalten wurde. Sie schmilzt bei ca. 235°, nachdem von 200° an Sinterung eingetreten ist.

Die Lösung der Alkalisalze in Wasser ist gelb gefärbt. Kochen der Säure mit Alkalien scheint Zersetzung herbeizuführen, da die Flüssigkeiten sich immer dunkler färben.

Eine Titration ergab:

0,034 Grm. verbrauchten 2 Ccm. $^1/_{10}$-Normalnatron, berechnet 2,1 Ccm.

Ammoniumsalz:

0,0296 Grm. trockner Substanz gaben 4 Ccm. N bei 751 Mm. und 13° = 0,00466 Grm. N = 15,74 %.

Berechnet für (Pyridinring: H; Cl, $COONH_4$; H, H; N) : 16 %.

Trichlorchinolin.

Neben diesem Monochlorchinolin entsteht durch weitere Einwirkung des sich spaltenden Chlorschwefels noch in grösseren Mengen ein Trichlorchinolin.

Zur Beseitigung von Verunreinigungen und event. Spuren von niedriger gechlorten Chinolinen kocht man die oben erwähnten Rückstände zunächst mit Alkohol aus. Krystallisirt man den Rest mehrfach aus Eisessig um, so erhält man lange, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 186°.

Chlorbestimmung:

0,2642 Grm. gaben nach Carius 0,484 Grm. AgCl = 0,1197 Grm. Cl = 45,4 %. Berechnet 45,8 %.

Dieses Trichlorchinolin hat keine basischen Eigenschaften mehr. Es löst sich nicht in conc. Salzsäure, verbindet sich bei 150° nicht mit Jodmethyl und bildet, in alkoholischer Lösung mit Platinchlorid zusammengebracht, kein Platindoppelsalz.

Bei der beschriebenen Versuchsanordnung wird durch Einwirkung von SCl_2 auf Chinolin die geschwefelte Base nicht erhalten.

Wenn man aber 1 Mol. Chinolin mit 2—3 Mol. SCl_2 im Kolben auf dem Sandbad erhitzt, so entsteht durch Einwirkung des zunächst entstandenen S_2Cl_2 auf das Chinolin die Schwefelbase neben den Chlorchinolinen. Ein Theil des Monochlor-

chinolins sublimirt als salzsaures Salz in langen Nadeln in den Kolbenhals (Schmelzp. 210°). Analyse des Platinsalzes:

0,1754 Grm. verloren 0,0088 Grm. H_2O = 5 % H_2O.
0,1493 Grm. verloren 0,0075 Grm. H_2O = 5 % H_2O.

	Berechnet für $(C_9H_6ClNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,6	5,0 %.

0,1666 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0439 Grm. Pt = 26,3 %.
0,1418 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0373 Grm. Pt = 26,3 %.

	Berechnet für $(C_9H_6ClNHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	26,4	26,3 %.

Die Schwefelbase wurde in der gleichen Weise gereinigt wie oben angegeben ist; der Rest des Monochlorchinolins fand sich in den Mutterlaugen, und das Trichlorchinolin in den in Salzsäure unlöslichen Rückständen.

Die Ausbeuten nach den bisherigen Versuchsbedingungen sind folgende: an Monochlorchinolin ca. 30 %, an geschwefelter Base 45 %—50 % vom Gewicht des angewandten Chinolins. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Ausbeuten sich noch verbessern lassen.

Aus den bisher geschilderten Experimentaluntersuchungen geht hervor, dass eine für das Chinolin und, wie in späteren Abhandlungen gezeigt werden wird, für die aromatischen Amine überhaupt neue und tief eingreifende Reaction vorliegt.

Es wird hierbei zunächst jene eigenartige Schwefelverbindung erhalten, welche, obwohl sie als neu hinzugekommenes Element nur den sonst im Allgemeinen die Basicität nicht herabmindernden Schwefel enthält, dennoch fast vollständig die basischen Eigenschaften des Chinolins verloren hat, die ferner gegenüber Sulfonirungs- und Nitrirungsversuchen sich als sehr widerstandsfähig erweist, und ferner eine solche Beständigkeit besitzt, dass ihre Constitution durch Destillation über Kupfer nicht verändert wird.

War schon das Auftreten dieser eigenartigen Schwefelbindung in der Chinolinreihe von Interesse, so musste dadurch, dass als weiteres Produkt bei der Reaction mit SCl_2 β-Chlorchinolin entstand, die Aufmerksamkeit auf die einzelnen Phasen dieses Processes in noch höherem Maasse gelenkt werden. Es ist bis heute noch nicht klar ersichtlich, ob diese Reaction (Bildung des β-Chlorchinolins) lediglich durch Chlor im status

nascens in Gegenwart von Schwefel von statten geht, oder aber ob eine intermediär auftretende Additionsverbindung, die sich unter complicirterer Reaction wieder zersetzt, die Veranlassung zur Bildung des β-Chlorchinolins giebt. Dem entsprechend ist es auch nicht zu verwundern, dass das zum Schluss erwähnte, sich in nicht unerheblichen Mengen bildende Trichlorchinolin ganz anderen Schmelzpunkt und Constitution aufweist, als die bisher bekannten Trichlorchinoline.

Aehnliche Erscheinungen treten, wie in der folgenden Abhandlung gezeigt werden wird, bei der Behandlung von Chinolin mit Bromschwefel auf, nur fand die Bildung der Schwefelbase dabei nicht statt.

Freiburg i. B., im September 1896.

Ueber die Einwirkung von Bromschwefel auf aromatische Amine;

von

A. Edinger.

(Vorläufige Mittheilung.)

Wie bereits in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt wurde, ist die Einwirkung von Chlorschwefel auf Chinolin eine derartige, dass als Reactionsprodukte drei Körper bestimmt und von einander getrennt werden konnten, nämlich Thiochinanthren[1]), β-Chlorchinolin und Trichlorchinolin. Obgleich nun die Versuche mit S_2Cl_2 fast lediglich Schwefelbase lieferten, war es doch von Interesse, zu constatiren, ob auch bei der Einwirkung von S_2Br_2 diese Base oder event. Bromsubstitutionsprodukte entständen. Es zeigte sich nun, dass das Brom des Bromschwefels nicht mehr wirksam genug war, um die Abspaltung von Bromwasserstoff behufs Bildung der Schwefelbase zu bewirken, wohl aber noch genügend reactionsfähig sich erwies, um bromirte Chinolinsubstitutionsprodukte zu erzeugen. Es zeigte sich hierbei, dass bei der unten beschriebenen

[1]) Der Base ist analog dem Krafft'schen Thianthren dieser Name beigelegt worden.

Reaction zwischen Bromschwefel und Chinolin aus 10 Grm. Chinolin und der entsprechenden Menge Bromschwefel 4 Grm. β-Bromchinolin und $1^1/_2$ Grm. eines Tribromchinolins erhalten werden können. Uebrigens erscheint es mir wahrscheinlich, dass durch weitere Modification der Versuchsbedingungen die Ausbeuten sich noch verbessern lassen werden.

Dieser Befund hat mich nun zu einigen vorläufigen weiteren Experimenten veranlasst, die dahin gingen, den immerhin schwer erhältlichen und theueren Bromschwefel durch eine Abänderung in den Versuchsanordnungen zu umgehen. Ausgehend von der Idee, dass gewöhnlicher Schwefel und Brom beim Siedepunkt des Bromschwefels die nämliche Wirkung haben könnten, wie der fertige Bromschwefel, wurden berechnete Mengen von 1 Mol. Chinolin 3 Mol. Brom und 3 Mol. Schwefel einer Temperatur von 200° während zweier Stunden im Oelbad ausgesetzt. Das Resultat war ein ganz ausgezeichnetes, da sehr erhebliche Mengen des β-Bromchinolins neben geringen von Trichromchinolin erhalten werden konnten.

Die Versuche seien hier kurz beschrieben und werden, wie unten angegeben ist, eine weitere Ausdehnung erfahren.

Chinolin und Bromschwefel.

Bromschwefel (S_2Br_2) wirkt sehr heftig auf Chinolin ein. Daher sind die diesbezüglichen Reactionen unter Eiskühlung auszuführen.

Tropft man Bromschwefel langsam zu Chinolin, so entsteht unter bedeutender Wärmeentwicklung und Auftreten von Brom und Bromwasserstoffdämpfen eine dunkel gefärbte Masse, die beim Erkalten fest wird.

Wenn man diese mit Salzsäure (1 Vol. conc. auf 1 Vol. Wasser) auf dem Wasserbade erwärmt, so entsteht eine schwach gelbe Lösung, indem Monobromchinolin und sehr wenig Tribromchinolin gelöst wird.

Durch Verdünnen mit Wasser fällt aus dem abgegossenen Auszug alles Tribromchinolin aus, während man das Monobromchinolin durch starkes Eindampfen in Form seines salzsauren Salzes in schönen Krystallen erhält.

Dieses sublimirt im Schmelzpunktröhrchen unzersetzt, also genau wie das salzsaure β-Bromchinolin.

Die Identität des hier entstandenen Monobromchinolins mit den von Claus und Collischonn zuerst dargestellten β-Bromchinolin wurde bewiesen durch Darstellung des

1. Chromates, das genau bei 144°—145° schmolz,
2. Pikrates, gelbe Nadeln, Schmelzp. 190°,
3. des Platindoppelsalzes, das analysirt wurde.

0,1860 Grm. gaben 0,0081 Grm. H_2O = 4,35 %.

0,1779 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,0424 Grm. Pt = 23,83 %.

	Berechnet für $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$:	Gefunden:
H_2O	4,16	4,35 %.

	Berechnet für $(C_9H_6BrNHCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	23,79	23,83 %.

Das Tribromchinolin wurde gewonnen aus den beim Ausziehen mit Salzsäure gebliebenen Rückständen durch Auskochen mit Eisessig und Umkrystallisiren mit Zuhilfenahme von Thierkohle und aus den Fällungen aus dem salzsauren Auszug.

Es krystallisirt und sublimirt in glänzenden Nadeln, die bei 166° schmelzen.

Brombestimmung nach Carius:

0,1480 Grm. gaben 0,228 Grm. AgBr = 0,0970 Grm. Br = 65,5 % Br.

	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$:	Gefunden:
Br	65,5	65,5 %.

Dieses Tribromchinolin hat kaum mehr basische Eigenschaften.

Aus einer alkoholischen, mit alkoholischem Platinchlorid versetzten Lösung schied es sich unverändert aus. Vereinigung mit Jodmethyl tritt beim Erhitzen der Componenten im geschlossenen Rohr auf 150° während mehrerer Stunden nicht ein.

Chinolin, Schwefel und Brom.

Für die einfache synthetische Darstellung von Bromchinolin aus Schwefel, Brom und Chinolin wurde so verfahren, dass in einem geräumigen Erlenmeyer'schen Kolben die oben angegebenen Mengen der Reagentien im Oelbad auf ca. 200° erwärmt wurden. Dann ist die dunkle Reactionsmasse mehrfach mit conc. Salzsäure heiss auszuziehen, die Filtrate zu

neutralisiren, resp. alkalisch zu machen und mit Aether zu extrahiren.

Der Aetherrückstand wird mit Salzsäure auf dem Wasserbad bis zur Trockne eingeengt und das entstandene salzsaure Salz des β-Bromchinolins auf Thonteller gestrichen.

Schon nach kurzer Zeit bleibt ein schön krystallisirter Körper zurück, der das salzsaure Salz des β-Bromchinolins in fast analysenreiner Form repräsentirte.

Chlorbestimmung:

0,1561 Grm. Substanz gaben 0,920 Grm. AgCl = 0,02276 Grm. Cl = 14,58 % Cl.

	Berechnet:	Gefunden:
Cl	14,51	14,58 %.

Die genaue Bestimmung der Ausbeute ist aus folgendem Versuch ersichtlich:

5 Grm. Chinolin wurden mit 6 Grm. Schwefelblüthe vermischt und unter Kühlung 20 Grm. Brom dazu getropft. Durch 2stündiges Erhitzen auf 180°—190° im Oelbad wurden nach dem Alkalischmachen des Reactionsgemenges, Ausschütteln mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges mit Salzsäure 5,2 Grm. ganz reines salzsaures Monobromchinolin erhalten, welche aus einer Gewichtsmenge von 2,74 Grm. Chinolin entstanden waren, mithin sind 54,8 % des angewandten Chinolins als β-Bromchinolin erhalten worden.

Nach diesen und den weiteren Resultaten sah ich mich veranlasst, diese eigenartige, durch den Schwefel als materielle Grundlage bedingte Reaction auf das Gebiet der aromatischen Amine überhaupt auszudehnen.

Die Versuche beim Oxychinolin, Toluchinolin und Isochinolin sind in vollem Gange und ergaben bis jetzt fast durchweg analoge Resultate; dieselben werden in nächster Zeit veröffentlicht werden, und behalte ich mir bis auf Weiteres dieses Arbeitsgebiet ausdrücklich vor.

Freiburg i./Br., im October 1896.

Ueber eine auffallende Spaltung der Kohlenstoffkette des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters (ω_2, ω_2'. Propentetracarbonsäureesters);

von

M. Guthzeit und **H. W. Bolam.**[1])

(Aus dem I. Leipziger Universitäts-Laboratorium.)

In einer vorläufigen Mittheilung[2]) wurde berichtet, dass der Dicarboxylglutaconsäureester sich nicht so leicht und glatt zu Glutaconsäure verseifen lässt, wie es nach Conrad und Guthzeit[3]) den Anschein hat.

Die Gründe für die wenig befriedigenden Ausbeuten an dieser Säure und die Art der Nebenzersetzungen sind nun klargelegt worden. Zugleich wurde das zweckmässigste Verfahren zur Gewinnung von Glutaconsäure ermittelt.

Die Prüfung der üblichen Verseifungsweisen lieferte folgende bemerkenswerthe Ergebnisse.

Alkalische Mittel wirken unter gewissen Umständen auf den genannten Ester ganz verschieden ein, wie Säuren.

Der Ester spaltet sich beim Kochen mit Alkalihydroxyden oder Barytwasser partiell in Malon- und Ameisensäure, entsprechend der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases} \\ \quad| \\ CH \\ \quad\| \\ C\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}\end{array} + 6H_2O = \begin{array}{l} CH_2(COOH)_2 \\ HCOOH \\ CH_2(COOH)_2 \end{array} + 4C_2H_5OH.$$

Oxyäthylendicarbonsäure, $CH(OH) = C(COOH)_2$, konnte selbst nicht als Salz — an dessen Vorliegen anfangs[4]) geglaubt wurde — beobachtet werden, so dass man den sofortigen Zer-

---

[1]) Inaugural-Dissertation, 1896.

[2]) Bolam, Ber. 27, 3061.

[3]) Ann. Chem. 222, 253.

[4]) Bolam, a. a. O.

fall eines Antheils Ester in der oben angedeuteten Richtung annehmen muss. In Uebereinstimmung hiermit steht das Resultat der Verseifung von Aminoäthylendicarbonsäureester [1]) durch Kochen mit Barythydrat:

$$CH(NH_2) = C(COOC_2H_5)_2 + 4H_2O = NH_3 + HCOOH$$
$$+ CH_2(COOH)_2 + 2C_2H_5OH.$$

Die Ausbeute an der im normalen Verseifungsverlaufe gleichzeitig entstehenden Glutaconsäure,

$$CH_2(COOH) - CH = CH(COOH),$$

wird weiter vermindert durch deren theilweise Umbildung in Oxyglutarsäure.

Am genauesten studirt wurde die Einwirkung von Barythydrat, weil hier die Isolirung des sehr schwer löslichen Baryummalonats sich am einfachsten gestaltete.

Bei Anwendung von 4 Mol. Baryumhydroxyd (12,69 Grm. $Ba(OH)_2$ + 8 aq.), gelöst in der nöthigen Menge Wasser, auf 1 Mol. Ester (3,30 Grm.) ergaben sich die in folgender Tabelle zusammengefassten Resultate:

Stärke d. Barytlösung	1	2		5		10	20		35		Proc.
Erhitzungsdauer	10	10	15	10	15	15	10	15	10	15	Stund.
Baryummalonat	1,2	1,3	1,3	1,1	1,3	1,1	2,1	2,2	2,2	2,3	Grm.
Baryumglutaconat	1,1	1,1	1,2	1,0	0,8	0,8	0,3	0,3	0,3	0,3	Grm.
Baryumformiat, Baryumoxyglutarat	0,6	0,8	0,8	0,8	1,0	0,9	1,6	1,6	1,4	1,7	Grm.

Hiernach beträgt bei Concentrationen von 1-, 2-, 5- und 10procent. Barytwasser der Grad der Zersetzung, gemessen nach der Menge des gewonnenen Baryummalonats, nahezu 25% vom angewandten Ester. Durch 20procent. Barytlösung werden bis 50% des Esters gespalten und findet selbst durch eine heiss gesättigte Lösung keine Steigerung der Zersetzung mehr statt. Die Erhitzungsdauer ist in dieser Hinsicht nur von untergeordneter Bedeutung.

Wie zu erwarten, verhält sich Kalilauge in der Hitze dem Barythydrat durchaus ähnlich. Benutzt man 6 Mol.

[1]) Ruhemann u. Morrell, Chem. Soc. 1892, 791.

Kaliumhydroxyd für ein Estermolekül, so haben nach 8stündigem Kochen in 2-, 10- und 50procent. Lösung ungefähr 30 % des Esters Spaltung in Malon- und Ameisensäure erlitten.

Der Concentrationsgrad der Alkalilösung erweist sich also hierin von nicht wesentlicher Bedeutung, dagegen ist dieses mit der Temperatur der Fall, bei welcher man sich die Verseifung vollziehen lässt.

Es ergab sich die interessante Thatsache, dass, wenn man den Ester mit einer etwa 20procent. Kalilauge einige Wochen bei Zimmertemperatur stehen lässt, ein beträchtlicher Theil verseift wird ohne Spaltung der Kohlenstoffkette. Man erhält nahezu 50 % der Theorie an Glutaconsäure. Die Menge des gebildeten Oxysalzes zeigt sich, gemessen nach der Menge gewonnener Glutaconsäure, als unabhängig von der Concentration der Kalilösung.

---

dirt wurde ferner die Einwirkung von 25procent. Barytlösung auf den benzylirten Dicarboxylglutaconsäureester, $\cdot C(CH_2C_6H_5)(COOC_2H_5)_2 . CH = C(COOC_2H_5)_2$, in der Hitze und dabei gefunden, dass 80—90 % des Esters sich ganz normal zu Benzylglutaconsäure verseift hatten. Eine gewisse Menge Baryummalonat wurde jedoch auch isolirt, dagegen schien sich keine Spur eines Oxysalzes gebildet zu haben.

Versuche zur Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters durch Kochen mit Säuren ergaben zunächst das allgemeine Resultat der Nichtspaltung in Malon- und Ameisensäure.

Dann wurde festgestellt, dass Schwefelsäure auch bei verschiedener Abänderung des Verfahrens stets weitgehende Umwandlung der Glutaconsäure herbeizuführen scheint, wenigstens gelang es nicht, einigermaassen befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

Besser wurde diese Absicht bei Anwendung von Salzsäure erreicht. Hält man hier gewisse Vorsichtsmaassregeln ein, die im Wesentlichen nur in Bezug auf den Grad des Eindampfens der Reactionsflüssigkeit eine Ergänzung der früheren[1])

---

[1]) Conrad u. Guthzeit, a. a. O.

Vorschrift sind, so lässt sich eine Ausbeute an Glutaconsäure von 50 %—60 % der Theorie erzielen. Unvermeidliche Nebenbildung[1]) von Oxysäuren erklärt den noch bleibenden Fehlbetrag.

Erwähnt sei, dass in keinem Produkte der Verseifungen ein Anzeichen für das Vorhandensein von zwei Stereoisomeren der Glutaconsäure, einer nach der Theorie möglichen Cis- und einer Cis-Trans-Modification, bisher aufgefunden werden konnte. Man erhielt nur die eine Form, welcher nach Buchner[2]) die Cis-Gruppirung

$$\begin{matrix} H.C.COOH \\ \| \\ H.C.COOH \end{matrix}$$

zukommt und die im reinsten Zustand bei 137°—138° schmilzt.

A. Verseifungen mit Barythydrat.

Die angewandte Methode war bei den unter verschiedenen Concentrationsverhältnissen (siehe die vorstehende Tabelle) angestellten Versuchen stets die gleiche.

Das Gemisch von Ester und Barytlösung wurde auf dem Sandbade am Rückflusskühler 10 oder 15 Stunden lang gekocht. Nun neutralisirte man mit Kohlensäure und dampfte zur Trockne

---

[1]) Spätere Studien ergaben, dass sich auch Monochlorglutarsäure unter diesen Nebenprodukten befinden muss. Lässt man nämlich rauchende Salzsäure auf Glutaconsäure im geschlossenen Rohr einige Stunden bei 100° einwirken, so gewinnt man ein krystallinisches Produkt, das bei 104°—105° schmilzt, in Aether leicht löslich ist und beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure und Silbernitrat Chlorsilber abscheidet. Der Elementaranalyse und der Chlorbestimmung nach besteht dieses Produkt aus etwa 64 % Monochlorglutarsäure und 36 % unveränderter Glutaconsäure. Die vollständige Ueberführung in die gechlorte Säure ist bis jetzt auf diesem Wege nicht gelungen.

Da nun, wie wiederholte Versuche zeigten, bei der Salzsäureverseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters erst dann ganz chlorfreie, scharf bei 137°—138° schmelzende Glutaconsäure erhalten wird, wenn man das anfangs gewöhnlich bei 132°—134° schmelzende Produkt so lange mit möglichst kleinen Mengen eiskalten Aethers behandelt, bis auch der Aetherrückstand bei 137°—138° schmilzt, so muss man annehmen, dass auch hier schon kleine Mengen von Monochlorglutarsäure sich bilden, um so mehr, als auch die ersten Aetherauszüge chlorhaltige Säure vom Schmelzpunkt 100°—105° hinterlassen. Guthzeit.

[2]) Ber. 27, 881.

ab. Der Rückstand wurde alsdann mit mehr als genügend Wasser gekocht, um das entstandene malonsaure Baryum zu lösen und heiss vom Baryumcarbonat abgesaugt.

Aus der bis auf etwa 100 Ccm. eingedampften Flüssigkeit schied sich schon in der Hitze ein krystallinisches Salz ab, dessen Filtrat bis auf etwa 25 Ccm. eingeengt wurde. Die nunmehrige Ausscheidung, vereinigt mit der erst erhaltenen, bestand nach nochmaligem Umkrystallisiren aus reinem Baryummalonat. Seine Menge wurde nach dem Trocknen bei 110° bis 120° bestimmt und der Metallgehalt ermittelt.

1. 0,3775 Grm. lieferten 0,296 Grm. $BaCO_3$.
2. 0,3848 Grm. lieferten 0,3561 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,2993 Grm. lieferten 0,2750 Grm. $BaSO_4$.
4. 0,4101 Grm. lieferten 0,3180 Grm. $BaCO_3$.
5. 0,4352 Grm. lieferten 0,3378 Grm. $BaCO_3$.
6. 0,3925 Grm. lieferten 0,3560 Grm. $BaSO_4$.
7. 0,3840 Grm. lieferten 0,2960 Grm. $BaCO_3$.

Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + 1H_2O$:

Ba 53,31 %.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Ba	54,59	54,41	54,04	53,92	53,98	53,33	53,61 %. [1]

Zur sicheren Bestätigung von vorliegendem malonsaurem Salz wurden einige Portionen mit der berechneten Menge Schwefelsäure zersetzt und aus dem Filtrat die Säure ausgeäthert. Der Schmelzp. 132°, die Zersetzungseigenschaften und die Analysen stimmten für Malonsäure.

1. 0,1698 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben 0,0597 Grm. H_2O und 0,2175 Grm. CO_2.

2. 0,1075 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben 0,038 Grm. H_2O und 0,1367 Grm. CO_2.

3. 0,1106 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben 0,0404 Grm. H_2O und 0,1398 Grm. CO_2.

4. 0,1037 Grm., im Vacuum getrocknet, gaben 0,038 Grm. H_2O und 0,1308 Grm. CO_2.

---

[1] Nach diesen Resultaten, die sich aus Bestimmungen von Präparaten verschiedener Verseifungen zusammensetzen, muss man annehmen, dass beim Trocknen des Baryummalonats höher als bei 100° doch leicht noch ein gewisser Theil des zweiten Krystallwassermoleküls abgegeben wird. Die Bestimmungen unter 6 und 7 rühren von genau bei 100° getrocknetem Salz her. Bolam.

	Berechnet:	Gefunden:			
		1.	2.	3.	4.
C_5	34,61	34,93	34,68	34,63	34,40 %
H_4	3,85	3,90	3,93	4,08	4,11 „
O_4	—	—	—	—	—.

Um aus dem Filtrat vom Baryummalonat das glutaconsaure Salz zu gewinnen, wurde vollständig zur Trockne eingedampft, wobei ein hellbräunlicher Syrup hinterblieb, der allmählich zur spröden, durchsichtigen Masse eintrocknete. Nachdem Untersuchungen über die Löslichkeit des reinen Baryumsglutaconats ergeben hatten, dass sich bei 20° nur ungefähr 3,5 Grm. in 100 Grm. Wasser lösen, bei 100° aber 25 Grm., wurde, wie folgt, verfahren. Der trockne Salzrückstand wurde mit etwa 5 Ccm. Wasser verrieben, vom ungelöst gebliebenen Baryumsalz abgesaugt und mit einer event. aus dem Filtrat bei kürzerem Stehen sich ausscheidenden kleinen Menge vereinigt. Nochmals aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, schied sich das Salz in sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche aus glutaconsaurem Baryum bestanden.

1. 0,3897 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2884 Grm. $BaCO_3$.
2. 0,3981 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2923 Grm. $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_5H_4O_4Ba$:	Gefunden: 1.	2.
Ba	51,70	51,47	50,68 %.

Die aus dem Präparat der zweiten Bestimmung isolirte Säure schmolz nach dem Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Aether bei 133°—135° und hatte alle Eigenschaften der Glutaconsäure.

0,1341 Grm. lieferten 0,0588 Grm. H_2O und 0,2258 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_5	46,51	45,92 %
H_6	4,62	4,85 „
O_4	—	—.

Grössere Schwierigkeiten, als die Bestimmung der eben besprochenen beiden Verseifungsprodukte, bereitete die qualitative und quantitative Untersuchung der noch restirenden leichtlöslichsten Baryumsalze.

Anfangs glaubte man, dass die auf keine Weise zum Krystallisiren zu bringende Salzlösung, welche nur zum spröden

Harz eintrocknete, aus oxyäthylendicarbonsaurem Baryum $CH(OH)=C(COO)_2Ba$ bestände, da die erste Baryumbestimmung ein dafür passendes Resultat lieferte.

	Berechnet für $C_4H_2O_5Ba$:	Gefunden:
Ba	51,31	51,47 %.

Diese Annahme erwies sich als hinfällig, denn bei anderen Portionen verschiedener Verseifungen schwankte der Baryumgehalt zwischen 49,50 % und 55,50 %. Ferner entstand nicht bei der Zersetzung mit Schwefelsäure, wie man hätte erwarten müssen, Malonsäure[1]), und endlich gelang es durch partielle Fällung mittelst Alkohol aus der wässrigen Lösung einer grösseren Menge gesammelter Präparate nahezu reines ameisensaures Baryum zu erhalten.

0,4125 Grm., bei 100° getrocknetes Salz, gaben 0,4200 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_2H_2O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	60,35	59,87 %.

Die wässrige Lösung dieses Salzes zeigte alle Eigenschaften eines Formiates und die daraus gewonnene Säurelösung alle Eigenschaften (Ausfällung von Silber aus Ammonium-Silbernitrat, von ameisensaurem Quecksilberoxydul beim Schütteln mit Quecksilberoxyd u. s. w.) der Ameisensäure.

Die Reinausfällung eines weiteren Salzes durch Alkohol gelang aber nicht.

Schliesslich konnte durch folgende Ueberlegungen und Versuche mit genügender Sicherheit der indirecte Beweis geführt werden, dass im amorphen Baryumsalz neben ameisensaurem, noch oxyglutarsaures Salz enthalten sei.

1. Der Baryumgehalt des Gemisches ans den Verseifungen mit 20procent. Barytwasser wurde bei peinlichster Durchführung des für das Malonat und Glutaconat angegebenen Abscheidungsverfahrens ziemlich constant und stimmte nahezu überein mit dem aus einem Gemische gleicher Moleküle von ameisensaurem und oxyglutarsaurem Baryum berechneten.

1. 0,5947 Grm. Salz von einer 20procentigen Verseifung gaben 0,5542 Grm. $BaSO_4$.

2. 0,4063 Grm. Salz von einer 20procentigen Verseifung gaben 0,3753 Grm. $BaSO_4$.

---

[1]) Ruhemann u. Morrell, Chem. Soc. 1892, 791.

Berechnet für	$(HCOO)_2Ba$ . . .	60,35 %
„ „	$C_3H_4(OH)(COO)_2Ba$	48,41 „
	Mittelwerth	54,38 %.

Gefunden:

	1.	2.
Ba	54,79	54,31 %.

2. Nach dem Verfahren von Lieben[1]) konnte ermittelt werden, dass thatsächlich 50 % des Gemisches aus Formiat bestehen.

a) 2,7265 Grm. genau abgewogene Baryumsalzlösung gaben nach dem Eindampfen und Trocknen bei 100° 0,3200 Grm. Salz, welches mit Schwefelsäure zersetzt, 0,2980 Grm. $BaSO_4$ lieferte = 54,75 % Ba.

Berechnet für das Gemisch (s. oben): 54,38 %.

b) 5,956 Grm. derselben Baryumsalzlösung gaben nach etwa neunstündigem Erhitzen mit 8 Grm. Quecksilberchlorid, gelöst in 60 Ccm. Wasser, Ausscheidung von 1,4525 Grm. Hg_2Cl_2 bei 100° getrocknet, entsprechend 0,85 Grm. Baryumformiat oder 50,07 % des angewandten Salzgemisches.

3. Reines glutaconsaures Baryum liefert beim Kochen mit Barytwasser eine sehr beträchtliche Menge an syrupartigem oxyglutarsaurem Salz.

Einer kochenden Lösung von 12,6 Grm. krystallisirtem Baryt in 28 Grm. Wasser wurden 5,6 Grm. Baryumglutaconat zugefügt und etwa 20 Stunden auf dem Sandbad am Steigerohr erhitzt. Nach Verdünnen auf 100 Ccm. neutralisirte man mit Kohlensäure und verdampfte das klare heisse Filtrat bis auf etwa 5 Ccm. Nur eine kleine Menge Salz krystallisirte heraus und wurde nun ganz zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Rückstand, verrieben mit etwa 10 Ccm. kaltem Wasser, löste sich bis auf 1,4 Grm. (bei 100° getrocknet) auf. Diese Menge, also nur 25 % vom angewandten Salz, war unverändertes Glutaconat.

0,3065 Grm. gaben 0,2685 Grm. $BaSO_4$ = 51,51 % Ba.

Berechnet für $C_5H_4O_4Ba$: 51,70 %.

Die daraus gewonnene Säure schmolz bei 138°.

0,1500 Grm. lieferten 0,0655 Grm. H_2O und 0,2510 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden:
C_5	46,15	45,64 %
H_6	4,62	4,82 „
O_4	—	—.

[1]) Wien. Mon. 14, 746.

Das Filtrat hinterliess einen syrupösen Eindampfungsrückstand, der im Exsiccator allmählich zu einem spröden Harz eintrocknete (3,1 Grm.) und in 5 Ccm. kaltem Wasser bis auf einen Rest von 0,2 Grm. löslich war.

Die Baryumbestimmungen des bei 100° getrockneten amorphen Salzes, welches sein Wasser bei dieser Temperatur nur sehr langsam verliert, fielen zwar gegenüber dem aus oxyglutarsaurem Baryum berechneten Werthe etwas zu niedrig aus, liessen jedoch der weiteren Untersuchung nach an dem Vorliegen dieser Verbindung nicht zweifeln.

1. 0,4665 Grm. lieferten 0,3775 Grm. $BaSO_4$.
2. 0,4400 Grm. lieferten 0,3575 Grm. $BaSO_4$.
3. 0,2985 Grm. lieferten 0,2524 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_6O_5$:	Gefunden: 1.	2.	3.
Ba	48,41	47,58	47,77	47,77 %.

Die concentrirte Baryumsalzlösung gab mit Kupferacetat zwar einen blauen krystallinischen Niederschlag, doch misslang seine Gewinnung wegen zu leichter Löslichkeit in Wasser; beim Kochen zersetzte er sich.

Mit Bleiacetat entstand nur eine geringe Fällung, mit Silbernitrat aber ein starker weisser, flockiger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag.

Das Silbersalz wurde dargestellt und durch die Analyse die Formel des oxyglutarsauren Silbers bestätigt.

1. 0,1015 Grm., im Vacuum getrocknetes Salz, gaben 0,0165 Grm. H_2O und 0,0615 Grm. CO_2.
2. 0,2085 Grm., im Vacuum getrocknetes Salz, gaben 0,1240 Grm. Ag.

	Berechnet:	Gefunden:
C_5	16,57	16,52 %
H_6	1,66	1,70 „
O_5	—	—
Ag_2	59,67	59,47 „.

Zur Gewinnung des Zinksalzes wurde das in Wasser suspendirte Silbersalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und nach dem Verjagen des letzteren mit Zinkcarbonat geschüttelt. Es hinterblieb als Eindampfungsrückstand eine gummiartige Masse, welche bei 100° getrocknet den für oxyglutarsaures Salz stimmenden Metallgehalt hatte.

0,1285 Grm. gaben 0,0490 Grm. ZnO.

	Berechnet für $C_5H_6O_5Zn$:	Gefunden:
Zn	30,97	30,65 %.

Endlich gelang es auch, durch Zersetzen des Baryumsalzes mit der berechneten Menge Schwefelsäure und Verdunstenlassen des Filtrates im Vacuum die Oxyglutarsäure selbst zu erhalten.

Die rückständige krystallinische Säure war in Aether schwer, in Wasser und Alkohol aber leicht löslich. Aus letzterem Mittel schied sie sich in kurzen Prismen ab, welche bei 80°—82° schmolzen.

Wahrscheinlich liegt in ihr die mit Spuren von Glutaconsäure oder Butyrolactoncarbonsäure verunreinigte β-Oxyglutarsäure vor, die nach v. Pechmann[1]) und Jenisch bei 95° schmilzt.

1. 0,1820 Grm., im Vacuum getrockneter Säure, gaben 0,0882 Grm. H_2O und 0,2670 Grm. CO_2.

2. 0,1560 Grm., im Vacuum getrockneter Säure, gaben 0,074 Grm. H_2O und 0,2305 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	2.
C_5	40,54	40,96	40,80 %
H_8	5,41	5,54	5,27 „
O_5	—	—	—.

Auf Grund der vorstehenden Erörterungen und Resultate darf der Verseifungsprocess des Dicarboxylglutaconsäureesters durch Barytwasser wohl für genügend aufgeklärt gelten.

B. Verseifung des Benzyldicarboxylglutaconsäureesters mit Baryumhydroxyd.

4,2 Grm. benzylirter[2]) Ester vom Schmelzp. 78°—79°, gemischt mit einer heissen Lösung von 12,6 Grm. krystallisirtem Baryt in 29 Ccm. Wasser, wurden etwa 10 Stunden lang am Steigerohr gekocht. Nachdem alsdann auf ungefähr 150 Ccm. mit Wasser verdünnt und durch eingeleitete Kohlensäure neutralisirt war, wurde heiss filtrirt. Die ungelöste Salzmasse

[1]) Ber. 24, 3250.

[2]) Darstellung genau nach Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 254.

(kohlen- und malonsaures [?] Baryum) kocht man mit 500 Ccm. Wasser aus und lieferte nun das eingedampfte Filtrat 0,3 Grm. Rückstand, welcher seinem Metallgehalt nach malonsaures Baryum war.

0,2475 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,2095 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_3H_2O_4Ba + 2aq.$:	Gefunden:
Ba	49,82	49,77 %.

Das erste Filtrat (150 Ccm.), zur Trockne eingedampft, hinterliess ein weisses, schuppiges Pulver, das sich bis auf 0,2 Grm. in 20 Ccm. kaltem Wasser löste und daraus durch Alkoholzusatz wieder ausgefällt werden konnte.

Dieses Salz, bei 100° getrocknet, wog 2,9 Grm. und erwies sich durch seinen Metallgehalt als benzylglutaconsaures Baryum und betrug mithin die Ausbeute 85 % der Theorie.

0,3075 Grm. gaben 0,2010 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_4 . Ba$:	Gefunden:
Ba	38,59	38,43 %.

Die aus diesem Salz gewonnene Säure hatte, aus Wasser umkrystallisirt, den Schmelzp. 150°—151°[1]) und stimmten die Werthe bei der Verbrennung für Benzylglutaconsäure: $CH(CH_2C_6H_5) . COOH - CH=CHCOOH$.

1. 0,2095 Grm., im Vacuum getrocknet, lieferten 0,1050 Grm. H_2O und 0,4970 Grm. CO_2.

2. 0,1973 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,0975 Grm. H_2O und 0,4725 Grm. CO_2.

	Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_{12}	65,45	65,17	65,31 %
H_{12}	5,45	5,61	5,49 „
O_4	—	—	—.

Ein zweiter Verseifungsversuch führte übereinstimmend mit dem ersten zu einer Ausbeute von 90 % benzylglutaconsaurem Baryum und deutete entsprechend der Menge isolirten Baryummalonats auf eine Spaltung von nur 10 % des angewandten Esters hin.

---

[1]) Nach Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 261, liegt der Schmelzp. bei 145°; nach Ruhemann u. Morrell, Chem. Soc. 1893, 259, aber auch bei 150°.

C. Verseifungen mit Kaliumhydroxyd.

1. In heissser wässriger Lösung.

6,6 Grm. Dicarboxylglutaconsäureester wurden mit einer 10 procent. wässrigen Lösung von 6,7 Grm. Kaliumhydroxyd am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis eine angesäuerte Probe kein Oel mehr abschied, was nach 8 Stunden der Fall war. Aus der mit Salzsäure neutralisirten Flüssigkeit fiel auf Zusatz einer conc. Lösung von 5 Grm. Baryumchlorid ein Salz aus, welches malonsaures Baryum war und dessen Menge, bei 100° getrocknet, 2,3 Grm. betrug. Einen weiteren Antheil dieses Salzes (0,7 Grm.) erhielt man nach Eintrocknen des Filtrates bei Behandlung des Rückstandes mit 30 Ccm. Wasser als ungelöst bleibende Masse.

Das stark mit Salzsäure versetzte Filtrat wurde ausgeäthert und hinterblieb aus dem Aether ein Oel, welches den scharf sauren Geruch der Ameisensäure hatte. Beim Stehen im Vacuum verlor sich derselbe allmählich und es krystallisirte 1,1 Grm. Glutaconsäure heraus. Das aus ihr hergestellte Baryumsalz bildete sternförmig gruppirte Nadeln, zeigte zwar einen etwas zu niedrigen Baryumgehalt:

0,3045 Grm. Salz, bei 100° getrocknet, gaben 0,2625 Grm. $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_5H_4O_4Ba$:	Gefunden:
Ba	51,70	50,69 %,

gab aber beim Zersetzen eine bei 131° schmelzende Säure, die höher erhitzt keine Gasblasen entweichen liess.

2. Verseifung bei Zimmertemperatur.

Ein Gemisch von 3,3 Grm. Ester mit 3,5 Grm. Aetzkali in 17,5 Grm. Wasser blieb 3 Wochen lang bei häufigem Umschütteln stehen. Alsdann hatte sich eine klare Lösung gebildet, der nach dem Neutralisiren mit Salzsäure nur 0,3 Grm. Oel durch Aether entzogen werden konnten. Aus dem weiter, wie oben beschrieben, behandelten Reactionsgemisch wurde kein schwer lösliches Baryumsalz, sondern nur 1,2 Grm. Baryumglutaconat (entsprechend einer Ausbeute von nahezu 50 % der Theorie) gewonnen.

Auch ein Controllversuch, in den doppelten Mengenver-

hältnissen der Ingredientien angestellt, ergab nach fünfwöchentlichem Stehen fast das gleiche Resultat.

Das unzweifelhaft gleichzeitig entstandene oxyglutarsaure Salz wurde hier nicht zu isoliren versucht. Eine besondere Prüfung zeigte aber, dass übereinstimmend mit der Einwirkung von Barytwasser auf Glutaconsäure auch durch kochende 20procent. Kalilauge nur etwa 60 $^0/_0$ der Säure unverändert bleiben.

3. Verseifung mit heisser alkoholischer Kalilauge.

Dicarboxylglutaconsäureester, gekocht mit einer 10procent. Kalilösung, liess nach 10 Stunden noch ein Drittel anscheinend unveränderten Esters zurückgewinnen. An glutaconsaurem Baryum wurde eine Menge isolirt, welche etwa 20 $^0/_0$ der Theorie entsprach; zugleich wurde auch etwas malonsaures Baryum nachgewiesen. Auch bei nochmaligem Kochen des zurückgehaltenen Oeles mit 10procent. alkoholischer Lauge konnten nur sehr kleine Mengen von Malon- und Glutaconsäure isolirt werden.

D. Verseifungen mit sauren Mitteln.

1. Mit Schwefelsäure.

Zum Dicarboxylglutaconsäureester wurde ungefähr das gleiche Volumen conc. Schwefelsäure zugesetzt und nach Verdünnen mit Wasser eben bis zur bleibenden Trübung so lange auf dem Sandbade unter Rückfluss erhitzt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelte. Alsdann extrahirte man vollständig mit Aether. Das aus dem Aether hinterbliebene Oel begann nun sehr allmählich auszukrystallisiren. Die noch sehr weiche Masse befreite man von beigemengtem Oel durch Lagern auf einer unglasirten Thonplatte und gewann nach Umkrystallisiren des Rückstandes aus Aether reine Glutaconsäure, aber nur in einer Ausbeute von 15 $^0/_0$—25 $^0/_0$ des angewandten Esters. Aus der wässrig sauren Flüssigkeit wurde durch Baryumcarbonat die Schwefelsäure entfernt und aus dem eingedampften Filtrat ein amorphes Salz erhalten, das seinem Baryumgehalt nach höchst wahrscheinlich ein Gemisch von oxyglutar- und butyrolactoncarbonsaurem Baryum war. Auf Trennungsversuche dieser Bestandtheile wurde hier nicht eingegangen.

2. Verseifungen mit Salzsäure.

Nach vielfach unter abgeänderten Verhältnissen wiederholten Versuchen gab die nachstehend beschriebene Art der Verseifung die relativ besten Ausbeuten an Glutaconsäure.

Der Dicarboxylglutaconsäureester, von welchem bis 30 Grm. mit gleich gutem Erfolge in Arbeit genommen werden können, wird zweckmässig in einem Fractionirkolben mit ungefähr dem dreifachen Volumen einer 11 procent. Salzsäure versetzt, der Hals des Kolbens ausgezogen und zugeschmolzen. Man verbindet dann das Ablaufrohr mit einem Rückflusskühler so dicht, dass Glas auf Glas kommt und kocht auf einem sog. Babo'schen Trichter, bis keine Kohlensäure mehr entweicht; was gewöhnlich nach 10—12 Stunden der Fall ist. Die erkaltete Flüssigkeit lässt man durch ein feuchtes Filter laufen und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade nicht weiter ab, als bis schon in der Hitze die Bildung eines Krystallhäutchens sich zeigt. Alsdann erstarrt nach kurzem Stehen in der Kälte Alles zu einem weichen Krystallkuchen. Man zerkleinert diesen oberflächlich und saugt nun mit einer scharf ziehenden Wasserstrahlpumpe auf einer O. N. Witt'schen Filterplatte die Masse möglichst trocken. Von anhängenden Salzsäurespuren befreit man sie durch Stehenlassen im Vacuumexsiccator über Natronkalk.

Das so erhaltene Präparat ist schon fast reine Glutaconsäure, schmilzt gewöhnlich bei 131°—134° und entspricht seine Menge einer Ausbeute von 55%—60% der Theorie. Durch ein- oder mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether oder auch nur Waschen mit kleinen Mengen eiskalten Aethers erhält man die Säure ganz rein. Sie bildet dann eine blendend weisse, harte Masse, welche aus Aether oder Wasser in prismatischen Nadeln krystallisirt und bei 137°—138° schmilzt.

1. 0,1615 Grm. im Vacuum getrockneter Säure gaben 0,071 Grm. H_2O und 0,2725 Grm. CO_2.

2. 0,1515 Grm. im Vacuum getrockneter Säure gaben 0,068 Grm. H_2O und 0,2575 Grm. CO_2.

	Berechnet	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_5	46,15	46,44	46,35 %
H_6	4,62	4,88	4,99 „
O_4	—	—	— .

Das Zinksalz, mittelst Zinkcarbonat dargestellt, zeigte die schon früher[1]) beobachtete Eigenschaft der geringeren Löslichkeit in heissem, als in kaltem Wasser.

0,2600 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,1095 Grm. ZnO.

	Berechnet für $C_5H_4O_4Zn$:	Gefunden:
Zn	33,69	33,80 %.

Gewisse Mengen von Glutaconsäure sind auch noch im salzsauren Filtrate enthalten, ihre Trennung von gleichzeitig entstandenen, schwer krystallisirbaren Säuren lässt sich aber nur sehr schwierig und umständlich bewerkstelligen. Da sich nun, wie beobachtet wurde, bei zu weit getriebenem Abdampfen der Salzsäure aus dem Reactionsgemische die Menge dieser Nebenprodukte stark vermehrt, so ist eben gerade an dieser Stelle der Darstellung die oben angedeutete Vorsicht zu beachten.

Es mag hier genügen, darauf hinzuweisen[2]), dass auf zwei Wegen die Isolirung der Glutaconsäure aus dem Gemische der syrupartigen Säuren ziemlich gelang:

1. durch allmähliches Auskrystallisirenlassen bei fortgesetztem Stehenlassen im Vacuumexsiccator und nachfolgender Behandlung mit eiskaltem Aether, wobei die Glutaconsäure grösstentheils ungelöst bleibt;

2. durch vollständiges Extrahiren der conc. wässrigen Lösung mit Aether, welcher unter diesen Umständen die Glutaconsäure leichter aufnimmt, als die anderen Produkte.

Vielen Anzeichen nach liegt in diesen Nebenprodukten ein Gemisch von β-Oxyglutarsäure, α-Oxyglutarsäure und dessen Lacton, der Butyrolactoncarbonsäure, vor[3]); da die Reindarstellung dieser Säuren aber nicht erreicht wurde, soll auf die dahinzielenden Versuche nicht weiter eingegangen werden.

Soviel kann mit Sicherheit behauptet werden, die wegen ihres schwerlöslichen Baryumsalzes leicht auffindbare Malonsäure befand sich nie unter Produkten bei dieser Verseifungsart.

---

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 252.

[2]) Näheres siehe in der Dissertationsarbeit selbst a. a. O.

[3]) Nach neueren Untersuchungen, siehe die Fussnote oben, ist nun auch noch die Monochlorglutarsäure hier zu erwähnen.



Nach den gesammelten Erfahrungen ist die Concentration der angewandten Salzsäure, wenigstens in den Grenzen von 1- bis 16procent. Verdünnung, für den Verlauf der Einwirkung von untergeordneter Bedeutung.

Zum Schlusse seien noch einige theoretische Erörterungen an die vorbeschriebenen Versuchsresultate geknüpft.

Als aussergewöhnlich ist man wohl berechtigt, die nachgewiesene Spaltung der Kohlenstoffkette des Dicarboxylglutaconsäureesters zu bezeichnen, da sie, wie man nicht hätte erwarten sollen, an der einfachen Kohlenstoffbindungsstelle eingetreten ist und überdies ein schon so geringer chemischer Eingriff, wie beispielsweise Kochen mit einer 1procent. Barytlösung, genügt, um einen Zerfall bis 25 % vom angewandten Ester in Malon- und Ameisensäure herbeizuführen.

Ein naher Analogiefall zu diesem Verhalten liegt nun in den höchst interessanten Spaltungserscheinungen desselben Esters durch kalte conc. Ammoniaklösung und durch Phenylhydrazin vor, welche zuerst von Ruhemann und Morrell[1]) beobachtet wurden und dann später ihre volle Bestätigung fanden durch die Untersuchungen von Band[2]) auch für die Einwirkung von Anilin.

Unzweifelhaft ist in allen diesen Fällen die Spaltung der Kohlenstoffkette stets an der einfachen Bindungsstelle eingetreten.

Bei der im Allgemeinen grossen Aehnlichkeit dieser Zersetzungen durch stickstoffhaltige und stickstofffreie Basen sind aber doch einige wesentliche Unterschiede hervorhebenswerth.

So wird der Ester durch die ersten Mittel viel leichter und weitgehender gespalten, als durch die letzteren, wo die Zersetzung über 50 % hinaus nicht beobachtet werden konnte. Noch schärfer kommt diese Erscheinung zum Ausdruck im Verhalten der alkylsubstituirten Derivate. Benzyldicarboxylglutaconsäureester erleidet durch heisse Kalihydratlösung nur eine Spaltung bis zu 10 %, während diese Verbindung schon durch eine kalte conc. Ammoniaklösung anscheinend ebenso

---

[1]) Chem. Soc. 1891, 743; 1892, 791; 1893, 374.

[2]) Ann. Chem. 285, 108.

glatt zerlegt wird, wie der freie Ester, welcher durch kalte, 25 procent. Kalilauge überhaupt nicht gespalten wird.

Auf Erklärungsversuche dieser Verhältnisse einzugehen, scheint noch verfrüht, die Schlussfolgerung jedoch muss aus dem vorstehend mitgetheilten Thatsachenmaterial gezogen werden, dass bei der Behandlung mit alkalischen Mitteln die An- oder Abwesenheit des zwischen den zwei Carboxäthylgruppen befindlichen Wasserstoffatomes und die mitwirkende Temperatur von bedeutungsvollem Einflusse für den Verseifungs- bezw. Spaltungsvorgang sind.

Man darf annehmen, dass beispielsweise durch Kalilauge in der Kälte sich die Verbindung:

$$\begin{array}{lll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ CK & -CH= & C \\ | & & | \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array}$$

bildet, welche nun weiter normal zu Glutaconsäure verseift wird, ebenso wie es mit dem Benzyldicarboxylglutaconsäureester auch in der Hitze der Fall ist. Unter dieser Bedingung dagegen wird die obige Kaliumverbindung nahezu gar nicht entstehen, sondern grösstentheils nur ihre tautomere Form:

$$\begin{array}{lll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C & -CH= & C \\ \| & & | \\ C-OK & & COOC_2H_5 \\ | & & \\ OC_2H_5 & & \end{array} ,$$

deren analoges Auftreten bei der Bildung des Aethoxylcumalindicarbonsäureesters[1]), wenigstens als Uebergangskörper im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{lll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ CH & -CH= & C \\ | & & | \\ COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C & -CH= & C \\ \| & & | \\ C-OH & & COOC_2H_5 \\ | & & \\ OC_2H_5 & & \end{array} \longrightarrow \begin{array}{lll} COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ | & & | \\ C & -CH= & C \\ \| & & | \\ C & -O- & CO \\ | & & \\ OC_2H_5 & & \end{array}$$

unabweisbar ist.

---

[1]) Guthzeit u. Dressel, Ber. 22, 1418.

Man kann sich nun vorstellen, dass durch weitere Anlagerung von Wasser bezw. Kaliumhydroxyd eine Anhäufung von sauerstoffhaltigen Gruppen

$$\begin{array}{ccccc} & COOC_2H_5 & & COOC_2H_5 \\ & | & & | \\ K- & C & -CH= & C \\ & | & & | \\ HO & C-OK & & COOC_2H_5 \\ & | & & \\ & OC_2H_5 & & \end{array}$$

vor sich geht, die endlich zum Zerfall des ganzen Moleküls in malon- und ameisensaures Salz führt.

Tiefere Einblicke in die Art der Constitutionsverhältnisse, welche Ringbildungen oder Spaltungen begünstigen, dürfen von einem näheren vergleichenden Studium der vier in gewissem genetischen Zusammenhange stehenden Verbindungen:

I.	II.	III.	IV.
$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH_2	$CH-COOC_2H_5$	$CH-COOC_2H_5$	$CH-COOC_2H_5$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
CH	CH	CH	CH_2
$\Vert$	$\Vert$	$\Vert$	$\vert$
CH	CH	$C-COOC_2H_5$	$CH-COOC_2H_5$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$

erhofft werden. Zur Ergänzung des Versuchsmateriales sind im hiesigen Laboratorium die Untersuchungen des sog. Isaconitsäureesters[1]) (sub II) durch Hrn. Laska und des Dicarboxylglutarsäureesters[2]) (sub IV) durch Hrn. Jahn wieder aufgenommen worden.

---

[1]) Conrad u. Guthzeit, Ann. Chem. 222, 255.
[2]) Dressel, Das. 256, 171.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CLXIX. o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure und Derivate;

von

Ad. Claus und R. Giwartovsky.[1])

Wie durch die Untersuchung von Claus und Heermann[2]) über die Einwirkung von Bromphosphor auf die o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure festgestellt ist, wird auch in diesem Oxychinolinderivat das Phenolhydroxyl durch Halogenphosphor nicht zur Umsetzung gebracht, und der von Claus und Posselt[3]) für die Sulfongruppe dieser Säure mittelst ihrer Ueberführung in die Hydrochinolin-ana-sulfonsäure gelieferte Stellungsnachweis ist von der vorhergehenden Behandlung mit Bromphosphor ganz unabhängig, führt sich vielmehr darauf zurück, dass in der o-Oxychinolinsulfonsäure durch energisches Behandeln mit Zinn und Salzsäure direct die Hydroxylgruppe reducirt und durch Wasserstoff ersetzt wird. Um die von der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure abzuleitenden Halogenderivate näher kennen zu lernen und zu definiren, hatten wir zunächst das Studium der Reaction von Brom auf die Säure wieder aufgenommen. — Dabei ergab sich in Vervollständigung der vorläufigen Angaben von Claus und Posselt (a. a. O. S. 36), dass namentlich für die freie Sulfonsäure die einfache glatte Bromirung weder in wässriger Flüssigkeit noch unter Anwendung von Eisessig erreicht werden kann, dass vielmehr auch bei Verwendung von genau 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure immer neben der Bromoxysulfonsäure auch Dibromoxychinolin unter Abscheiden von Schwefelsäure und natürlich unter Unbromirtbleiben einer entsprechenden Menge des Ausgangsmaterials gebildet wird. Diese unerwünschte Nebenreaction, die unter den genannten Umständen so weit gehen kann, dass mehr Dibromoxychinolin, wie gebromte Säure entsteht, wird wesentlich zurückgedrängt, wenn man die Bromirung in kochender, concentrirter Bromwasserstoffsäure, in

---

[1]) Robert Giwartovsky, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1893.

[2]) Dies. Journ. [2] 42, 344 ff. [3]) Das. 41, 38.

der die Oxysulfonsäuren weit löslicher sind als in Wasser, ausführt in der Weise, dass man die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung der kochenden Lösung nach und nach zugiebt. Beim Erkalten krystallisirt dann freilich nur ein kleiner Theil der gebildeten Bromoxysulfonsäure aus, und man muss schon entweder den Bromwasserstoff durch Eindampfen entfernen, oder nach geeignetem Verdünnen mit Wasser durch Abstumpfen des grössten Theils dieser Säure mit Alkali die Krystallisation bewirken. — Die letzten Reste der gebromten Sulfonsäure endlich gewinnt man aus den vollständig neutralisirten Mutterlaugen durch Fällen mit Chlorcalciumlösung in Form des sehr wenig löslichen Kalksalzes.

Bequemer, besonders beim Arbeiten im Grossen, vollzieht sich die Bromirung mittelst Bromkalium und Chlorkalk analog dem Jodirungsverfahren, welches zunächst für die Gewinnung des Loretines[1]) patentirt ist. Neuerdings endlich hat sich herausgestellt, dass auch mit der kalten, gesättigten, wässrigen Lösung des neutralen Kalisalzes günstige Resultate zu erhalten sind, wenn unter Kühlhalten die berechnete Menge Brom in Eisessiglösung eingetragen wird. Nach beendigter Reaction scheidet sich direct die Bromoxysulfonsäure im freien Zustand ab, — doch ist hervorzuheben, dass auch nach keinem der zuletzt erwähnten Verfahren die Bildung von Dibromoxychinolin ganz vermieden werden kann.

Die auf die eine oder die andere Art erhaltene Bromoxysulfonsäure wird im gereinigten Zustand beim Krystallisiren aus kochendem Wasser, in dem sie nicht sehr löslich ist, in Form feiner, hellgelber Nädelchen erhalten, die eigenthümliche, bald mehr ins Röthliche, bald mehr ins Blassgrüne spielende Farbenreflexe zeigen. Je deutlicher die Krystalle ausgebildet sind, um so mehr tritt dieser Unterschied hervor, und wenn man das Präparat aus kochendheiss gesättigter Lösung in rauchender Salzsäure langsam durch allmähliches Abkühlen in grösseren Krystallen zieht, dann kann man unter diesen deutlich zweierlei, auch verschieden gefärbte Formen unterscheiden, die auf den ersten Blick zwei verschiedene Substanzen zu repräsentiren scheinen. — Wir haben uns mit der eingehenderen

---

[1]) D.R.P. Nr. 72942.

Untersuchung dieser beiden Krystallformen, die — einerseits röthlichgelbe Säulen ohne ausgesprochene Endflächen, andererseits gelbgrüne oktaëder- oder rhomboëderähnliche Formen, — sich auf mechanischem Wege leicht von einander (und von weniger deutlich ausgesprochenen Formen) isoliren lassen, nach den verschiedensten Richtungen beschäftigt und dabei zweifellos feststellen können, dass in beiden unbedingt dieselbe chemische Substanz vorliegt, dass also beim Bromiren der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure immer nur das eine monogebromte Derivat entsteht, nämlich die

m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure:

```
          SO₂
           |OH    H
           C      C
         /   \  /   \
      HC      C      CH
       |      |      |
  Br.C        C      CH
         \   /  \   /
           C      N
           OH
```
.

Zunächst wurde der Nachweis, dass in beiden Formen das Bromatom an den stickstofffreien Ring und nicht an den Pyridinring gebunden ist, dadurch geliefert, dass beide Formen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der gewöhnlichen Vorschrift, sowie auch nach dem neueren Verfahren mit verdünnter Salpetersäure[1]) im geschlossenen Rohr glatt unbromirte Chinolinsäure ergeben, die durch ihren Schmelzpunkt 180°, sowie durch den Schmelzpunkt der aus ihr durch Kohlensäureabspaltung erhaltene Nicotinsäure (228°) unverkennbar charakterisirt ist.

Sodann aber gelingt es ohne Schwierigkeit, sowohl durch Erhitzen mit conc. Salzsäure im Rohr, als auch noch leichter durch Kochen mit Schwefelsäure aus dieser Säure die Sulfongruppe abzuspalten: Aus beiden Formen entsteht das nämliche, bei 138° schmelzende Brom-o-oxychinolin, und da diese vom ana-Brom-o-oxychinolin (dessen Schmelzpunkt bekanntlich 124° ist) verschiedene Verbindung beim Bromiren dasselbe m-ana-Dibrom-o-oxychinolin (Schmelzp. 196°) wie das letztere liefert, so ist damit einwandsfrei die Metastellung für das Brom-

---

1) Claus, dies. Journ. [2] 47, 265.

atom sowohl in dieser Verbindung, wie auch in der Bromoxylsulfonsäure festgestellt.

Von dem m-Brom-o-oxychinolin, das durch Sublimation gereinigt, in farblosen, glänzenden, langen Nadeln vom Schmelzpunkt 138° erhalten wird, sei zunächst nur die folgende Brombestimmung angeführt. (Die Untersuchung wird fortgesetzt.)

	Berechnet für C_9H_6BrON:	Gefunden:
Br	35,71	35,57 %.

Die Krystalle der m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure, wie sie aus kochendem Wasser oder Salzsäure erhalten werden, erleiden, nachdem sie im Exsiccator lufttrocken geworden sind, beim Erhitzen auf 130° einen Gewichtsverlust, der nahezu $^1/_2$ Mol. Wasser entspricht:

	Berechnet für $C_9H_4Br.OH.N.SO_3H + {^1/_2}H_2O$:	Gefunden: 1.	2.
$^1/_2 H_2O$	2,88	3,06	3,24 % .

Die bei 130° getrocknete Säure ergab bei den Analysen:

	Berechnet für $C_9H_4Br.OH.N.SO_3H$:	Gefunden:
C	35,5	35,2 %
H	1,9	2,0 „
Br	26,3	25,96 „
N	4,6	5,1 „.

Bezüglich der Salze der m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure sei erwähnt, dass nur diejenigen derselben mit Alkalibase, und zwar die neutralen sowohl, wie die basischen, in Wasser nennenswerth, letztere noch mehr als erstere, löslich sind; sie krystallisiren in glasglänzenden, meist gelblich gefärbt erscheinenden, nach dem Trocknen aber ein farbloses Pulver liefernden Prismen und Säulen. — Neutrales Calcium- und Baryumsalz fallen aus den wässrigen, orangegelben Lösungen der neutralen Alkalisalze auf Zusatz von Chlorcalcium-, resp. Chlorbaryumlösung als gelbe, aus feinen, glänzenden Nädelchen bestehende Niederschläge aus, die auch in kochendem Wasser nur wenig löslich sind. Das Cobaltsalz bildet, in gleicher Weise durch doppelte Umsetzung als Fällung dargestellt, glitzernde, kleine, hellrothe Kryställchen, — das Nickelsalz ein blassgrünes, krystallinisches Pulver, beide je 2 Mol. Krystallwasser enthaltend.

Nachdem durch die eingangs citirte Untersuchung von Claus und Heermann festgestellt ist, dass die indessen als m-ana-β-Tribom-o-oxychinolin[1]) definirte Verbindung vom Schmelzp. 170° aus der Oxysulfonsäure direkt auch in einer Operation (a. a. O. S. 342) durch etwa 6stündiges Erhitzen mit $4^1/_2$ Mol. Bromphosphor im Rohr auf 160°—170° erhalten wird, so interessirte es uns zunächst, auch die weniger weit gehende Einwirkung der Bromphosphor-Reaction näher zu studiren, namentlich die vermeintlich bei dieser Reaction entstehende Bromoxysulfonsäure mit der oben beschriebenen zu vergleichen. — Dabei sind wir denn nach vielfachem Experimentiren zu dem Resultat gekommen, dass unter den genannnten Umständen eine solche einfach bromirte Säure gar nicht entsteht. Ebenso wenig haben wir irgendwie ein Sulfonbromid isoliren können, sondern wir haben stets nur Gemische von Dibromoxychinolin (event. auch Tribromoxychinolin), dessen Hydrobromat und unveränderter Oxysulfonsäure gefunden: Gemische, die allerdings bei nicht eingehender Untersuchung auf den ersten Blick sehr wohl den Eindruck der früher vermutheten Verbindungen machen und namentlich bei den Analysen zu den entsprechenden Zahlen führen können. Und so scheint denn die erste Einwirkung von Bromphosphor auf die o-Oxy-ana-sulfonsäure nicht allein stets sogleich in der Eliminirung der Sulfongruppe (durch Brom) zu bestehen, sondern damit scheint zugleich immer auch noch die Substitution des m-Wasserstoffatomes durch Brom unvermeidlich verbunden zu sein. — Während man also bei der Einwirkung von Bromphosphor nach diesen Untersuchungen Giwartovsky's ein bromärmeres Derivat als das m-ana-Dibrom-o-oxychinolin nicht erhält (vergl. unten die analoge Reaction von Chlorphosphor), — lässt sich andererseits die Weiterbromirung der Dibromverbindung zu dem m-ana-β-Tribom-o-oxychinolin[2]) auch mittelst Bromphosphor leicht erreichen: wie bei

---

[1]) Claus u. Howitz, dies. Journ. [2] 52, 546.

[2]) Die Identificirung des auf diesem Wege erhaltenen Tribromproduktes als m-ana-β-Tribromverbindung wurde durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nach der gewöhnlichen Methode sicher ausgeführt. Die dabei in guter Ausbeute erhaltene β-Bromchinolinsäure charakterisirte sich durch ihre Schmelzerscheinung bei 165°, sowie durch den

einer früheren Gelegenheit[1]) bereits erwähnt, schon durch Erhitzen im offenen Gefäss ohne Druck.

Reduction der m-Brom-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure durch Zinn und Salzsäure.

Wie nach den im Vorstehenden beschriebenen Erfahrungen nicht zweifelhaft sein kann, ist sowohl die von Posselt, wie die von Heermann bei der Ortsbestimmung erhaltene Hydrochinolin-ana-sulfonsäure nicht aus einer gebromten Verbindung, sondern aus unveränderter o-Oxy-ana-sulfonsäure entstanden. Und die Frage über die Reduction der gebromten Oxysulfonsäure war demnach noch offen. — Aus den folgenden vergleichenden Untersuchungen geht hervor, dass auch die Bromoxychinolinsulfonsäure durch Zinn und Salzsäure vollkommen, d. h. bis zur Bildung der Tetrahydrochinolinsulfonsäure reducirt werden kann, dass dazu aber bedeutend länger andauernde Einwirkung des Reductionsmittels nöthig ist, als zur Erreichung desselben Zieles für die unbromirte Säure, und endlich dass die Eliminirung des Bromes zuerst erfolgt. — Um die Resultate der einzelnen Versuche im Folgenden kurz zusammenstellen zu können, sei in Betreff ihrer Ausführung das Allgemeine vorausgeschickt:

Auf je 1 Grm. der zu reducirenden Säure kamen je 100 Ccm. rauchende Salzsäure und 200—250 Ccm. Wasser zur Anwendung und während jedes Mal die für die einzelnen Versuche angegebene Zeit hindurch mit granulirtem Zinn und event. unter Ersetzung des verdampften Wassers auf dem Dampfbad erhitzt wurde, so dass immmer eine energische Wasserstoffentwicklung stattfand, wurde nachher nach Entfernen des noch vorhandenen Zinns zur Vertreibung der freien Salzsäure eingedampft, die hinterbliebenen Zinnsalze mit heissem Wasser angeschlemmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt; ein Verfahren, das zur vollständigen Ausfällung des Zinns

---

Schmelzpunkt der aus ihr unter Kohlensäureentwicklung gebildeten β-Bromnicotinsäure bei 183°. — Die zu dem gleichen Zweck ausgeführten Oxydationsversuche mittelst verdünnter Salpetersäure (1,15 spec. Gew.) im Rohr lieferten in Betreff der Gewinnung und des Nachweises von β-Bromchinolinsäure kein sicheres Resultat.

[1]) Dies. Journ. [2] 52, 546.

unter Umständen nochmals wiederholt werden musste. — Zur Beantwortung der Frage, wie weit im einzelnen Fall die Reduction der Hydroxylgruppe erfolgt ist, eignet sich am besten die Untersuchung der Kalisalze, welche die von Schwefelwasserstoff und Salzsäure befreiten Sulfonsäuren beim Behandeln mit überschüssigem Kalihydrat, also beim Krystallisiren aus alkalischer Lösung liefern. In dem Grade, in welchem in dem Reactionsprodukt noch unreducirtes Hydroxyl vorhanden ist, entsteht basisches Kalisalz mit p. p. 25 % K (für Oxysulfonsäure = 25,8 %, Hydro-oxy-sulfonsäure = 25,5 % K), während die ganz reducirte Tetrahydrochinolinsulfonsäure auch aus einer Lösung, die freies Kali enthält, immer nur ihr neutrales Salz mit 15,5 % K entstehen lässt. — Je mehr also der Kaliumbefund für die in der beschriebenen Weise dargestellten Salze sich der letzteren Zahl nähert, um so vollständiger ist die Reduction der Hydroxylgruppe, d. h. ihre Ersetzung durch Wasserstoff, erreicht. Dass natürlich in den betreffenden Fällen bezüglich eines Bromgehaltes des Reductionsproduktes eine besondere Prüfung erforderlich ist, bedarf keiner weiteren Ausführung.

Versuch 1. Unbromirte Oxysulfonsäure nach 12-stündiger Reaction zeigte, dass erst für die Hälfte der Säure etwa die Reduction der Hydroxylgruppe vollzogen war. Es wurde ein Kaliumsalzgemisch erhalten, das bei der Analyse einen Kaliumgehalt finden liess:

= 20,3 % K.

Versuch 2. Dieselbe Säure nach 24 Stunden lang fortgesetzter Einwirkung ergab dagegen einheitliches Kaliumsalz mit:

15,77 % K,

also vollständige Reduction zu Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure.

Versuch 3. Brom-oxy-sulfonsäure nach 12stündiger Behandlung liefert ein Reductionsprodukt, das noch Bromgehalt zeigt. — Bei verschiedenen, mit dem in der beschriebenen Weise dargestellten Kaliumsalzgemisch ausgeführten Bestimmungen stellte sich der Kaliumgehalt zu:

23,9 %—24,8 % K.

Da das basische Kaliumsalz der Brom-oxy-sulfonsäure, das hier offenbar im Gemisch mit basischem Salz entbromter Oxysulfonsäure vorliegt, 20,31 % K enthält, so weist diese Zahl darauf hin, dass in diesem Versuch nicht mehr als etwa $^2/_3$ der gebromten Säure der Entbromung anheimgefallen sind, eine Reduction der Hydroxylgruppe aber wohl noch gar nicht stattgefunden hat.

Versuch 4. Nach 24stündiger Reduction erwies sich die Brom-oxy-sulfonsäure vollkommen entbromt. Als Rückstand nach dem Entfernen allen Zinns hinterblieb beim Eindampfen des Filtrates eine anscheinend einheitliche, durchaus bromfreie, krystallinische Sulfonsäure, die ein gleichfalls einheitlich erscheinendes, basisches Kaliumsalz ergab, bei dessen analytischer Bestimmung gefunden wurde:

K = 25,9 %.

Die aus diesem Salze wieder ausgeschiedene Sulfonsäure führte beim Umkrystallisiren zu Krystallen, welche dem äusseren Habitus nach wohl den Formen der Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure recht ähnlich sind, allein die hier erhaltene Säure schmilzt im wesentlichen Gegensatz zu jener noch nicht bei 320° und liefert, wie gesagt, vor Allem basische Salze mit Alkali. Sie muss daher das Phenol-Hydroxyl noch als solches enthalten, und dementsprechend lassen denn auch die folgenden, mit der freien Säure ausgeführten analytischen Bestimmungen wohl keinen Zweifel daran, dass in diesem Präparat ein intermediäres Reductionsprodukt vorliegt, nämlich die:

Tetrahydro-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure.

	Berechnet für $C_9H_9.OH.SO_3H.N$:	Gefunden:
C	47,16	47,16 %
H	4,8	4,7 „
N	6,1	5,9 „.

Versuch 5. Erst als die Dauer der Reductionswirkung auf noch einmal das Doppelte, nämlich auf 48 Stunden ausgedehnt wurde, gelang es, in der Brom-oxy-sulfonsäure Brom und Hydroxyl vollständig zu entfernen und so durch Wasserstoff zu ersetzen, dass wenigstens als Hauptprodukt aus der Reaction die

Tetrahydrochinolin-ana-sulfonsäure

hervorging. Liess schon bei den äusseren charakteristischen Formen der in der beschriebenen Weise abgeschiedenen Säure der Schmelzpunkt (315°) derselben keinen Zweifel an der Identität dieses Präparates mit der genannten Sulfonsäure, so bestätigte vor Allem die Kaliumbestimmung des aus überschüssiger Kalilauge herauskrystallisirten Salzes, dass kein basisches Salz mehr entstanden, also die vollständige Reduction der Hydroxylgruppe ausgeführt ist.

	Berechnet für $C_9H_{10}N.SO_3K$:	Gefunden:
K	15,54	15,89 %.

Bei allen den beschriebenen Reductionen liess sich in nicht zu übersehenden Mengen ein Nebenprodukt auffinden, das, auch schon früher erwähnt, durch seine Constanz, mit der es in allen Fällen auftrat, das Interesse seiner näheren Untersuchung zuwenden musste.

Es wird durch seine Unlöslichkeit in Wasser von den Hydrochinolin-, wie von den Hydro-oxychinolin-Sulfonsäuren getrennt und bildet in diesem Zustand ein kaum gelb-graues, fast farbloses, körnig krystallinisches Pulver, das bei 360° noch nicht schmilzt. Erst in conc. Säuren ist es löslich und fällt aus solchen Lösungen auf verhältnissmässig geringe Wasserzugabe nach einigem Stehen in der beschriebenen Form wieder aus. — In den gewöhnlichen indifferenten Lösungsmitteln — Alkohol, Benzol, Aether, Naphthalin u. s. w., aber auch in Eisessig, Phenol u. s. w. — zeigt es sich ebenfalls so gut wie unlöslich, daher konnte bis jetzt die beabsichtigte Molekularbestimmung nach der Raoult'schen Methode nicht zur Ausführung gebracht werden. — Durch weitere Einwirkung des Reductionsmittels erleidet diese Substanz keine weitere Veränderung, wenigstens konnten wir eine solche unter den verschiedensten Umständen nicht bewirken.

Ihrer Zusammensetzung nach steht diese interessante Verbindung, die sich scharf als Sulfonsäure charakterisirt und mit den Alkalien leicht Salze bildet, etwa zwischen Hydrochinolin- und Hydrooxychinolin-Sulfonsäure in der Mitte. Wie sie aber gegen freies Alkali ein Phenolhydroxyl entschieden nicht zur Geltung bringt, so weisen auch die Analysenzahlen direct darauf hin, dass die zwei Phenolhydroxyle zweier Moleküle sich an-

hydrisirt haben. Nimmt man dazu noch an, dass in diesem Molekül die zwei Chinolinkerne sich irgendwie zu einem Dichinoylkern verbunden haben, so dürfte eine genügende Erklärung für alle Eigenschaften und Erscheinungen gegeben sein.

Für eine solche Säure der Formel: $C_9H_5N.SO_3H$ >O $C_9H_5N.SO_3H$:

	Berechnet:	Gefunden:
N	6,8	6,88 %
S	14,7	14,6 „.

Das neutrale Kaliumsalz ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
K	15,21	15,1 %.

---

m-Chlor-o-oxychinolin-ana-sulfonsäure:

SO_2OH, H, C, C, HC, C, CH, Cl.C, C, CH, C, N, OH $+ H_2O$.

Bei den Reactionen, welche Chlor auf die o-Oxychinolin-sulfonsäure zur Einwirkung bringen, zeigt diese Säure ein bemerkenswerth anderes Verhalten, wie bei den entsprechenden Reactionen mit Brom.

Leitet man zunächst in die Lösungen der freien Säure, oder ihrer neutralen Salze in wenig Wasser Chlorgas ein, so erfolgt in der Kälte kaum eine Einwirkung, in der Hitze dagegen vollzieht sich durchaus keine glatte Reaction, sondern neben verhältnissmässig recht wenig des einfachen Monochlorderivates werden chlorirte Oxydationsprodukte erhalten, die sich unter Braunfärbung der ganzen Reactionsmasse als huminartige Niederschläge ausscheiden. — Wird die zu chlorirende Säure in Eisessig suspendirt mit einem durch Kohlensäure verdünnten Chlorstrom in der Wärme behandelt, so wird die Oxydation allerdings beträchtlich zurückgedrängt, aber auch die Chlorirung ist nur gering und die grösste Menge der Oxysulfonsäure bleibt unverändert. — Erst durch Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure, entsprechend der sog. Loretin-

Methode, oder vielleicht noch besser durch Einleiten von Chlorgas in die heisse Salzsäurelösung unter Einhaltung bestimmter Bedingungen[1]) gelingt es, ziemlich leicht grössere Mengen der gechlorten Säure zu gewinnen. — Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Oxysulfonsäure wird stets — natürlich vorausgesetzt, dass die Reaction nicht zu weit geführt wird — im Gegensatz zu den mit Phosphorbromid gemachten Erfahrungen die einfach halogenisirte Säure in nicht zu übersehenden Mengen gebildet.

Die m-Chlor-o-oxychinolinsulfonsäure ist von der ungechlorten Muttersubstanz am besten durch ihre grössere Löslichkeit in Salzsäure zu trennen: Die letztere krystallisirt daher aus den salzsauren Lösungen immer zuerst aus. Die dann durch Eindampfen erhaltene, rohe m-Chlorverbindung bildet meist gelb gefärbte, glasglänzende Krystallnädelchen, die durch weiteres Reinigen mittelst Kochen der heissen Salzsäurelösung mit Thierkohle farblos erhalten werden und noch nicht bei 300° schmelzen. — Wenn man die Chlorirung in conc. Salzsäure ausgeführt hat und nach dem Entfernen der auskrystallisirten, unveränderten Oxysulfonsäure, um das Eindampfen der grossen Mengen Salzsäure zu vermeiden, diese Säure zum grössten Theil mit Alkali abstumpft, dann erhält man die sich ausscheidende, gechlorte Säure in der Regel verunreinigt durch

m-ana-Dichlor-o-oxychinolin: $\overset{3.5.}{Cl_2} . C_9H_4 . \overset{2.}{OH} . N$,

ein Nebenprodukt, das bei der Chlorirung in wässriger (resp. salzsaurer) Flüssigkeit stets in grösserer oder geringerer Menge entsteht. Man entfernt diese Verbindung einfach durch Auskochen der unreinen Säure mit wenig absolutem Alkohol, von welchem die letztere nicht aufgenommen wird, und erhält aus der filtrirten, alkoholischen Lösung das Dichloroxychinolin in Form von farblosen Krystallnadeln, die bei 179° schmelzen. Ihre Analyse liess finden:

	Berechnet für $C_9H_4Cl_2 . OH . N$:	Gefunden:
Cl	33,18	32,96 %.

---

[1]) Siehe Giwartovsky, Inaug.-Dissert. S. 55.

Die reine Chloroxychinolinsulfonsäure krystallisirt aus wässrig-, wie wässrigalkoholisch-salzsauren Lösungen mit 1 Mol. Wasser in farblosen Nädelchen und Säulchen, die eine ähnliche Neigung zur Bildung verschiedener Krystallmodificationen, wie sie der entsprechenden Bromwasserverbindung charakteristisch ist, nicht hervortreten lassen. — Die Analysen ergaben folgende Resultate:

	Berechnet für $C_9H_6ClNSO_4 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O	6,5	6,4 %—6,5 %.
	Berechnet für $C_9H_6ClNSO_4$:	Gefunden:
Cl	13,6	13,33 %—13,43 %.

Ohne der ausführlichen Beschreibung dieser Chloroxysulfonsäure und ihrer Derivate vorzugreifen, sei hier zunächst nur erwähnt, dass die Stellung des Chloratomes in ihr an dem stickstofffreien Ring einspruchsfrei nachgewiesen ist durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat, bei welcher in entscheidender Ausbeute nur ungechlorte Pyridindicarbonsäure (Schmelzpunkt 180°) und Nicotinsäure (Schmelzp. 229°) erhalten wurden.

Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von bestimmter Concentration, weniger leicht beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, spaltet die Säure ihre Sulfongruppe als Schwefelsäure ab und bildet

m-Chlor-o-oxychinolin: $\overset{3.}{Cl} . C_9H_5 . \overset{2.}{O}H . N$,

das nach dem Reinigen und Sublimiren farblose Nadeln bildet, deren Schmelzpunkt sich zu 145° bestimmte. Von dem ana-Chlor-o-oxychinolin, das beim directen Chloriren des o-Oxychinolins erhalten und dessen Schmelzpunkt von Hebebrand[1]) zu 129° angegeben ist, ist diese Verbindung zweifellos verschieden. — Auch mit der näheren Untersuchung dieser Chloroxychinoline ist Herr Spanjaard gegenwärtig in meinem Laboratorium beschäftigt (vergl. S. 380).

Wenn, wie bereits oben bemerkt, die Einwirkung des Chlorphosphors auf die o-Oxy-chinolin-ana-sulfonsäure schon

[1]) Ber. 21, 2979.

insofern eine auffallend von der des Bromphosphors abweichende ist, als im ersteren Fall leicht die Chloroxysulfonsäure gewonnen werden kann, im letzteren Fall dagegen niemals die entsprechende Bromoxysulfonsäure aufgefunden werden konnte, — so tritt dieser Unterschied in der Wirkungsweise der beiden analogen Halogen-Phosphor-Verbindungen noch in anderer Weise hervor. — Während nämlich (s. oben) mit Bromphosphor, man kann geradezu sagen, mit Vorliebe aus der o-Oxychinolin-ana-sulfonsäure das bei 170° schmelzende Tribromoxychinolin gebildet wird, welches von uns[1]) zweifelsohne als die m-ana-β-Tribromverbindung des o-Oxychinolins festgestellt ist, gelingt es nach unseren zahlreichen, unter den verschiedensten Versuchsbedingungen ausgeführten Untersuchungen nicht, mittelst Chlorphosphor die entsprechende m-ana-β-Trichlorverbindung des o-Oxychinolins zu erhalten. Es stimmt dieses Resultat mit der schon früher von uns angeführten Beobachtung überein, dass auch beim directen Chloriren des o-Oxychinolins dieses m-ana-β-Trichlorderivat auf keine Weise zum Entstehen gebracht werden kann: Während aber hierbei (beim directen Chloriren) wenigstens ein Trichlor-o-oxychinolin entsteht, das allerdings nach den Untersuchungen von Howitz sicher keines seiner Chloratome in β-Stellung enthält, scheint es mittelst der Einwirkung von Chlorphosphor überhaupt nicht möglich zu sein, eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Trichloroxychinolins zu gewinnen.

Dahingegen scheint es unter Umständen ganz leicht zu gelingen, durch Einwirkung von Chlorphosphor, unter Bildung von ana-Chlor-o-oxychinolin, einfach die Sulfongruppe durch Halogen zu ersetzen: eine Reaction, die sich bekanntlich mit Bromphosphor bisher ohne gleichzeitigen weiteren Halogeneintritt für Wasserstoff nicht realisiren liess. — Erhitzt man die scharf getrocknete Oxysulfonsäure mit etwa der fünffachen Menge Phosphorpentachlorid im Rohr etwa 6 Stunden lang auf 170°, so bildet nach dem Erkalten der Röhreninhalt eine gelbe, durchsichtige Krystallmasse, welche von einer ebenfalls gelben Flüssigkeit durchsetzt, resp. zum Theil umgeben ist. Beim Eintragen der Reactionsmasse in Wasser erfolgt eine

[1]) Siehe oben S. 381 und dieses Journ. [2] 52, 546.

heftige Einwirkung und beim Kochen des so erhaltenen Produktes mit der nöthigen Menge Wasser geht die Hauptmenge in Lösung. Beim Erkalten des von den ungelösten Verunreinigungen heiss getrennten, stark sauren Filtrates scheidet sich eine geringe Menge eines weissen, flockigen Niederschlages ab, der kein einheitliches Produkt ist und noch weiter untersucht werden muss. Aus der von ihm getrennten Flüssigkeit aber fällt beim Neutralisiren mit Alkali das Hauptprodukt der beschriebenen Reaction in Form eines grünlichgelben Niederschlages aus, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol nach dem Entfärben mit Thierkohle farblose Nadeln mit dem Schmelzp. 125° liefert. Der Analyse, sowie ihren sonstigen Eigenschaften nach kann diese Substanz nichts Anderes als

ana-Chlor-o-oxychinolin: $\overset{5.}{Cl}.C_9H_5.\overset{2.}{O}H.N$

sein und wenn auch die bereits oben citirte Schmelzpunktangabe Hebebrand's (129°) um einige Grade von dem Befund Giwartowsky's abweicht, so wird diese kleine Differenz bei der weiteren Untersuchung schon ihre Aufklärung finden. Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet für C_9H_6ClNO:	Gefunden:
Cl	19,78	19,82 %.

Treibt man die Einwirkung des Chlorphosphors weiter, so nimmt die Reaction offenbar einen ganz andersartigen Verlauf, und wenn z. B. das Erhitzen der in der angegebenen Weise mit der Oxysulfonsäure und der etwa fünffachen Menge Chlorphosphor beschickten Röhren auf höhere Temperatur bis zu 225°—230° fortgesetzt wird, dann bietet sich in den erhitzten Röhren als Produkt eine braune, amorphe Masse, die, kaum nennenswerth löslich beim Kochen mit Wasser, sich zu einem dunkeln Harz zusammenballt, das beim Erkalten wieder erhärtet und auch in verdünnten Säuren, ja selbst in concentrirterer Lauge nicht löslich ist. Diese Substanz, die phosphorhaltig ist und unter lebhaftem Aufflammen verbrennt, wird erst von heisser conc. Schwefelsäure bis auf einen kleinen Rest aufgelöst und aus dieser erkalteten Lösung fallen beim Verdünnen mit Wasser bräunliche Flocken aus, die nach dem Filtriren und Trocknen noch nicht bei 300° schmelzen. Beim Versuch, diese Substanz zu sublimiren, erleidet sie Zersetzung

und dabei lassen sich nun in äusserst geringer Ausbeute Anflüge einer weissen, krystallinischen Substanz sammeln, welche gegen 140° schmelzen. Diese Substanz, welche bei der Analyse einen Chlorgehalt von 49 % (48,93 %) finden liess, ist aber ihren Eigenschaften nach kein gechlortes Oxychinolin, da sie in Alkalien unlöslich ist. — Wahrscheinlich ist sie ein Produkt tiefer gehender Zersetzung, und werden darüber erst weitere Untersuchungen entscheiden können.

Jedenfalls ist soviel sicher, dass mittelst Chhlorphosphor aus der o-Oxychinolinsulfonsäure das dem o-anaβ-Tribrom-o-oxychinolin entsprechende Trichlorprodukt nicht in analoger Weise wie die Bromverbindung gebildet wird. Es bestätigt sich damit von Neuem die schon wiederholt betonte Thatsache, dass die dem Brom so ausserordentlich leicht zugängliche β-Stellung des Chinolinkernes dem Chlor gegenüber diese Zugänglichkeit in so geringem Grade zeigt, dass das β-Chlorchinolin u. s. w. auf dem Wege der directen Substitution nach den gewöhnlichen Methoden bis heute nicht erhalten werden konnte.

Freiburg i./B., October 1896.

CLXX. Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl.

Ein Beitrag zur Frage nach der sogen. Stereochemie des Stickstoffs;

von

Ad. Claus und H. Häfelin.[1])

In der zweiten Auflage seines Buches „Die Lagerung der Atome im Raum" hat van't Hoff zur Begründung der Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs (S. 127) den Satz vorangestellt:

„es habe sich herausgestellt, dass ganz allgemein Isomerie auftritt, wenn die an den Kohlenstoff (des Oximrestes: C=NOH) gebundenen Gruppen verschieden sind, . . ."

---

[1]) Hermann Häfelin, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1896.

Meinen, gegen den Inhalt dieses Satzes geltend gemachten Einwand, dass dieses thatsächlich nicht zutreffend sei, da factisch, wenn die eine Gruppe aromatischer, die andere dagegen fetter Natur ist, bisher immer nur eine Oximform beobachtet werden konnte, lehnte van't Hoff ab mit dem Bemerken, dass, wenn eben auch nicht in allen Fällen die zwei, theoretisch zu erwartenden Isomeren dargestellt werden könnten, und daher nicht in allen Fällen bekannt wären, dadurch seine Ueberzeugung von der Richtigkeit des angeführten Satzes nicht im geringsten irritirt würde: dann ginge eben durch intramolekulare Umlagerung die eine Form sogleich wieder in die andere beständigere über und bei den einfachsten Gliedern dieser Oxime, wie z. B. bei dem Phenylmethylketoxim, erscheine ihm diese Umlagerung durch die Beweglichkeit der kleineren Reste (wie Methyl, Aethyl etc.) so sehr begünstigt, dass bei ihnen die eine Form ganz fehle.

Meiner, darauf in diesem Journal[1]) veröffentlichten Entgegnung, dass diese Auffassung van't Hoff's doch wohl nicht der wirklichen Sachlage entsprechen kann, da es sich nicht um vereinzelte Beispiele von solchen, nur in einer Form auftretenden, fettaromatischen Ketoximen (etwa nur um die „einfachsten Glieder") handelt, sondern vielmehr alle bis jetzt untersuchten Glieder dieser ganzen Klasse von fettaromatischen Ketoximen und darunter auch solche mit grösserem Fettrest (z. B. mit dem Isobutylrest) immer nur in einer Form erhalten werden, — ist von Seiten van't Hoff's eine Antwort bisher nicht geworden. Aus welchem Grund? Ob van't Hoff sich inzwischen zu meiner Ansicht bekehrt hat? Ich weiss es nicht. Für alle Fälle habe ich einstweilen in der damals angekündigten[2]) Richtung das Studium dieser Oxime wieder aufgenommen und zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. Häfelin die Untersuchung einiger gemischter Ketoxime, welche sich von der Stearinsäure, resp. von der Palmitinsäure ableiten und also die fetten Reste, $C_{17}H_{35}$, resp. $C_{15}H_{31}$ enthalten, ausgeführt.

Die Synthese von gemischten Ketonen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Chloriden der beiden genannten

---

[1]) Dies. Journ. [2] 50, 567 ff. [2]) Das. S. 572 Anm.

Fettsäuren ist zuerst von Fr. Krafft[1]) vor etwa 10 Jahren vollzogen worden. Die Oxime dieser Ketone aber sind noch kaum bekannt, wenigstens findet sich bis jetzt nur ein solches Oxim in unserer Literatur vor: Es ist dieses das Palmito-Toluonoxim, das von Schrömbgens[2]) in Krafft's Laboratorium dargestellt, bisher nur in seiner Dissertation aufgeführt ist, ohne jedoch einer besonderen Untersuchung unterzogen zu sein. Wir kommen auf dasselbe weiter unten noch einmal zurück.

Im Uebrigen sind wir für unsere Oximuntersuchungen zunächst von den im Folgenden beschriebenen Ketonen ausgegangen, welche bisher noch nicht dargestellt waren.

I. m-Xylyl-Heptadecylketon: ((4)-Stearo-m-Xylon)

```
                H
                C
   CH3—C              CH
        HC           C—C—C17H35.
                        O
                C
               CH3
```

Zur Darstellung werden 2 Gew.-Theile m-Xylol mit 1 Gew.-Theil Stearylchlorid[3]) gemischt und dazu in einem durch Chlorcalcium-Verschluss vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Kolben allmählich 1 Theil Aluminiumchlorid gegeben. Im Anfang thut man gut, die Einwirkung durch Eiskühlung zu mässigen, bald aber wird dieselbe so träge, dass zu ihrer Unterstützung Sonnenlicht erwünscht wird, und nach etwa 12 Stunden, wenn unter öfterem Umschütteln alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, beginnt man langsam auf dem Wasserbad zu erwärmen, steigert die Temperatur allmählich auf 100° und erhält hierbei so lange, bis die Entwicklung von Salzsäuregas beendet ist. — Nach dem Erkalten wird die Reactionsmasse in mit Eis gekühlte, starkverdünnte Salzsäure langsam und vorsichtig eingetragen (sonst tritt leicht Verharzung neben Abscheidung von Stearinsäure ein); der nicht gelöste Rückstand

---

[1]) Ber. 19, 2982 ff; 21, 2266 ff.

[2]) Schrömbgens, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1891.

[3]) Nach Krafft's Vorschrift, Ber. 17, 1378 ff., dargestellt. Blendendweisse, krystallinische Masse, Schmelzp. 28°.

wird mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Aether aufgenommen. Aus der ätherischen, mit Chlorcalcium getrockneten Lösung hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als Rückstand ein Gemenge von Keton, Stearinsäure und Xylol. Um aus diesem Gemisch das reine Keton zu gewinnen, bleibt kein anderer Weg, als fractionirte Destillation im Vacuum. Bei einem Druck von 15 Mm. destillirt die Stearinsäure bei 215°, während unter dem gleichen Druck das Keton zwischen 260°—280° übergeht. — Das so direct erhaltene, noch rohe Stearyl-m-xylol erscheint noch etwas gelb gefärbt und besitzt heiss einen fettartigen Geruch, während es kalt — wie alle diese Ketone — ohne Geruch ist. Durch event. mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet das

m-Xylyl-Heptadecylketon weisse, fettglänzende Blättchen, welche bei 39° schmelzen. Beim Erkalten dehnt sich die geschmolzene Masse aus: eine Eigenschaft, welche diese Ketone sämmtlich theilen. — In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spec. Gew.) liefert sie (2. 4)-Dimethylbenzoësäure vom Schmelzp. 126° (m-Xylyl-(4)-carbonsäure).

	Berechnet für $C_{26}H_{44}O$:	Gefunden:
C	84,91	84,70 %
H	11,56	11,83 „ .

Stearo-m-Xylon-Oxim:

```
                 H
                 C
  CH3—C               CH
      |               |
     HC               C—C—C17H35.
                 C        |
                 |        N—OH
                CH3
```

Die Darstellung dieses Oxims, wie der Oxime dieser Klasse Ketone allgemein, bietet einige bemerkenswerthe Schwierigkeiten, einmal insofern diese Ketone in verdünntem Alkohol nur wenig löslich sind und darum die Oximirung, wenn in der Kälte überhaupt, ohne mehr oder weniger starkes Erwärmen der Reactionsflüssigkeiten nur sehr langsam erfolgt, und anderer-

seits weil diese Ketoxime der höheren Fettsäuren von wässrigen Alkalien, selbst von concentrirteren Laugen nicht gelöst werden und damit die sonst gewöhnlich angewandte, bequeme Trennungsmethode, um die Oxime von unverändertem Keton zu befreien, im Stiche lässt. — Man muss daher die Oximirung so durchzuführen suchen, dass alles Keton vollständig umgesetzt ist; und nach mancherlei Versuchen haben wir besonders in dieser Beziehung das folgende Verfahren praktisch gefunden.

Auf 1 Mol. Keton kommen zuvörderst 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Natriumcarbonat zur Reaction, und zwar werden zur Lösung des Ketons je 20 Grm. absoluter Alkohol pro Gramm Keton genommen, das Hydroxylaminsalz wird in der geringst möglichen Menge Wasser gelöst und die wasserfreie Soda wird trocken als feines Pulver zugegeben. Das ganze Gemisch wird sodann in einem locker bedeckten Kölbchen auf dem Wasserbade gelinde erhitzt, so dass die Kohlensäureentwicklung nur langsam erfolgt und die Flüssigkeit kaum siedet. Nach etwa 3 Stunden wird noch einmal die gleiche Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in der gleichen Form zugesetzt und von Neuem 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann ist man sicher, dass unverändertes Keton nicht mehr vorhanden ist. — Nach dem Erkalten wird die Reactionsmasse in die genügende Menge Wasser gegossen und das Ganze bei niederer Temperatur stehen gelassen, bis das abgeschiedene Oel sich in feste Krystallkrusten verwandelt hat. Diese werden abgesaugt, nach dem Zerkleinern gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Immer aber scheidet sich das Oxim zuerst wieder als Oel ab, das dann erst nach längerem oder kürzerem Stehen, am besten in einem kühlen Raum, fest wird und zu mehr oder weniger zusammenhängenden Krusten erstarrt, in denen wohl kleine, körnige, rundliche Aggregate, aber keine ausgesprochenen Krystallformen zu unterscheiden oder zu erkennen sind. — Der Schmelzpunkt der festen Sustanz ist 45° und bei allen anderen, in verschiedener Weise abgeänderten Darstellungen wurde immer das gleiche Oel erhalten, das allmählich zu denselben, bei 45° schmelzenden, warzigen Aggregaten erstarrt. — In den für Oxime gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln ist die Verbindung in normaler Weise löslich, dagegen löst sie sich, wie

schon erwähnt, ebenso wenig, wie in Wasser, auch in Alkalien. Das ist als eine auffallende Eigenschaft zu betonen, die jedenfalls aus den Aciditätsverhältnissen der Stearinsäure herzuleiten ist. — Eine freiwillige Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe haben wir bei diesem Keton nicht beobachtet. — Die hydrolytische Aufspaltung des Oxims unter Rückbildung von Hydroxylamin und Keton gelingt quantitativ beim Erhitzen mit der etwa 8fachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr auf 125°—130°. Die erhaltene salzsaure Lösung zeigt ihren Gehalt an regenerirtem Hydroxylamin durch starke Reduction alkalischer Kupferoxydlösungen an, während die aus der erkalteten Salzsäurelösung abfiltrirten Krystalle den Schmelzpunkt des reinen m-Xylyl-Heptadecylketons 39° ergaben.

Eine Stickstoffbestimmung des Oxims ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{26}H_{45}NO$:	Gefunden:
N	3,62	3,80 %.

Was die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung unseres Oxims anbetrifft, so haben wir dieselbe zunächst für die feste Verbindung vom Schmelzp. 45° nach den beiden üblichen Methoden, sowohl mit Chlorphosphor, wie mit Schwefelsäure (nach der Vorschrift von Claus[1])) wiederholt ausgeführt. Nach beiden Methoden erfolgt die Umlagerung ausschliesslich im Sinne der Bildung von:

Stearyl-m-Xylid:

```
                H
                C
              /   \
    CH3 — C    |    CH
          |  \ | /  |      H
          HC   |    C — N — CO — C17H35 ;
              \   /
                C
                |
               CH3 .
```

Diese Verbindung haben wir zu ihrer Identificirung auch direct aus Stearylchlorid und m-Xylidin dargestellt: Aus dem Reactionsprodukt von 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Xylidin, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure, zunächst als Oel abgeschieden, bildet dieselbe beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine weiche, fast gallertartig erscheinende, krystallinische Masse,

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 386.

die beim Trocknen zu einem farblosen Pulver mit dem Schmelzpunkt 95° zerfällt.

Auch die aus dem Oxim bei den Reactionen mit Chlorphosphor, resp. mit Schwefelsäure erhaltenen Umlagerungsprodukte zeigten beim Umkrystallisiren aus Alkohol das gleiche Verhalten, und wenn der Schmelzpunkt dieser Präparate auch nicht scharf, sondern meistens von 84°—94° schwankend gefunden wurde, so rührt das davon her, dass diese Produkte sich nicht so leicht ganz vollständig von geringen Mengen Verunreinigungen befreien lassen, die aus der bei der Umlagerung wohl kaum vollkommen zu vermeidenden Verseifung kleiner Mengen des Umlagerungsproduktes herrühren. Jedenfalls liefert das Letztere bei seiner Verseifung, die durch concentrirte Salzsäure im Rohr beim Erhitzen auf 150° etwa in 3 Stunden, beim Erhitzen auf 180° etwa in 1 Stunde bewirkt wird, keine Spur einer anderen Säure ausser Stearinsäure und keine Spur eines anderen Amins ausser dem m-Xylidin (CH_3, CH_3, NH_2: 1, 3, 4). Und damit ist denn absolut einwandfrei festgestellt, dass das oben beschriebene feste, bei 45° schmelzende Oxim eine einheitliche Form ist.

Wie erwähnt, tritt aber dieses bei 45° schmelzende reine Oxim beim Umkrystallisiren aus Alkohol regelmässig zunächst in Form eines Oeles auf, das stets einige, event. längere Zeit braucht, um wieder in den festen[1]) Zustand zurückzukehren, und a priori wird man danach nicht ohne Weiteres die Annahme ablehnen können, dass in dieser flüssigen Form eine zweite eigene Modification des Oxims zu erblicken sei, dass also eine Isomerie vorliege. — Um dieser Frage, so weit sie von chemischer Bedeutung ist, näher zu treten, haben wir auch mit der noch flüssigen Form des gereinigten Oxims wiederholt die Umlagerung nach beiden Methoden ausgeführt, ohne jedoch jemals auch nur spurenweise ein abweichendes Resultat gegenüber den Versuchen mit dem festen Präparat, d. h. ein anderes Umlagerungsprodukt als Stearyl-Xylid, resp. Stearinsäure und m-Xylidin, constatiren zu können.

[1]) Zunächst sind diese Krusten noch weich und schmelzen schon bei Handwärme, nach einiger Zeit aber werden sie härter und bröckelig und zeigen nun den Schmelzp. 45°.

Für diese beiden Formen unseres Oxims könnte danach höchstens noch an das Vorhandensein physikalischer Isomerie gedacht werden: eine Isomerie im Sinne der sogenannten Stereochemie ist für dieselbe ausgeschlossen. — Wollte man also in letzterem Sinn den Glauben noch festhalten, dass doch eine zweite stereochemisch-isomere Modification unseres Oxims existirte, so könnte dieselbe nur noch in den flüssigen Rohprodukten zu suchen sein, wie sie direct aus den verschiedenen Oximirungs-Reactionen hervorgehen; und da die Erwartung, diese zweite Modification aus der gereinigten festen Verbindung durch Umlagerung zu erhalten, durch unsere Erfahrungen widerlegt ist, so müsste auch zunächst auf die Hoffnung, eine solche zweite Modification überhaupt zu isoliren, verzichtet werden. Dürften unsere Versuche doch zur Genüge gelehrt haben, dass, wenn das Oxim unter bestimmten Umständen bei seiner Bildung wirklich in einer isomeren Configuration (?) auftreten könnte, diese beim Reinigen und Umkrystallisiren verschwindet, wenigstens in dem gereinigten Präparat jedenfalls nicht mehr vorhanden ist, und man müsste es sich daher vor der Hand damit genügen lassen, den Nachweis dieser unbeständigen Modification auf indirectem Weg zu führen. Dazu aber ist ein durchaus sicheres und sehr scharfes Mittel in dem Umstand geboten, dass diese zweite Configuration bei der Beckmann'schen Umlagerung im Gegensatz zu der Reaction des beständigen, festen Präparates nicht Stearyl-Xylid, sondern Xyloyl-Heptadecylimid, resp. als Verseifungsprodukt derselben Xylylcarbonsäure und Heptadecylamin ergeben würde, so dass sich das Vorhandensein der geringsten Menge einer solchen stereoisomeren Modification durch das Auftreten einer entsprechenden Menge Xylylcarbonsäure unter den Verseifungsprodukten der Beckmann'schen Umlagerung kenntlich machen müsste.

In dieser Erwägung haben wir die Rohprodukte verschiedener Versuche, bei denen die Oximirung unter verschiedenen Umständen, zum Theil recht langsam und bei möglichst gelinder Temperatur ausgeführt wurde, direct zur Untersuchung gebracht, aber auch nicht einmal nur eine Spur von Xylylcarbonsäure auffinden können.

II. Phenyl-Heptadecylketon: (Stearo-Phenon.)

$C_6H_5-CO-C_{17}H_{35}$.

Dieses bisher noch nicht beschriebene Keton wird nach der angegebenen Darstellungsmethode leicht in guter Ausbeute erhalten. Zu bemerken ist, dass bei der Destillation des getrockneten rohen Condensationsproduktes im Vacuum ein Theil des Benzols auffallend fest zurückgehalten wird, so dass die letzten Mengen Benzol unter 15 Mm. Druck erst bei 180° entweichen. Das Keton selbst geht unter dem gleichen Druck von 250°—270° über und wird nach dem Fractioniren und Umkrystallisiren aus Alkohol in schneeweissen, wenig glänzenden, kleinen Krystallblättchen erhalten, die die für Ketone normalen Löslichkeitsverhältnisse zeigen und bei 59° schmelzen.

	Berechnet für $C_{24}H_{40}O$:	Gefunden:
C	83,72	83,58 %
H	11,62	11,80 „.

Stearo-Phenon-Oxim:

$C_6H_5-C(=N-OH)-C_{17}H_{35}$.

Wird, nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, in krustigen Aggregaten erhalten, und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, blumenkohlartige Wärzchen oder auch kleine Blättchen. Schmelzp. 53°.

	Berechnet für $C_{24}H_{41}NO$:	Gefunden:
C	3,89	4,1 %.

Auch dieses Oxim haben wir als reines Präparat sowohl, wie in den verschiedensten Stadien der Reinigung und auch direct als rohes Produkt der Oximirung der Umlagerung, theils mit Chlorphosphor, theils mit Schwefelsäure unterzogen. Immer verlief die Reaction nur in dem einen Sinn, dass das

schon lange bekannte, bereits von Pebal durch Erhitzen von Stearinsäure und Anilin dargestellte

Stearinsäure-Anilid: $C_6H_5—N\begin{cases}H\\CO.C_{17}H_{35}\end{cases}$, gebildet wird. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 93°.

Eine Spur von Benzoësäure, auf deren event. Auffindung gerade diese Versuche speciell angelegt waren, konnte in keinem Fall unter den Verseifungsprodukten der Umlagerung nachgewiesen werden.

III. p-Xylyl-Heptadecylketon: (2)-Stearo-p-Xylon.

CH₃-substituted benzene ring formula: $C_6H_3(CH_3)_2—CO—C_{17}H_{35}$

Wegen des höheren Preises des p-Xylols wurden für die Darstellung dieses Ketons andere Verhältnisse gewählt. Es bewährte sich, auf 50 Grm. Stearylchlorid nur 25 Grm. p-Xylol und, zuerst unter Eiskühlung, nach und nach 45 Grm. Aluminiumchlorid einzutragen. Im Uebrigen wurde ganz, wie oben beschrieben, verfahren. Das p-Xylyl-Heptadecylketon geht unter 15 Mm. Druck von 260°—280° über und bildet nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, glänzende, farblose Krystallblättchen, welche bei 57° schmelzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{44}O$:	Gefunden:
C	84,91	84,69 %
H	11,56	11,69 „.

---

(2)-Stearo-p-Xylonoxim: $C_6H_3(CH_3)_2—C(=N—OH)—C_{17}H_{35}$.

Nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, wird dieses Oxim stets zunächst als Oel erhalten, das oft erst nach längerer

Zeit fest wird und zu farblosen, körnigen Aggregaten erstarrt, deren Schmelzp. 50° ist.

	Berechnet für $C_{26}H_{45}NO$:	Gefunden:
N	3,62	3,84 %.

Bei der Beckmann'schen Umlagerung reagirt auch dieses Oxim, mag man es, in welchem Stadium seiner Reinigung man will, untersuchen, immer und ausschliesslich im Sinne der Bildung von Stearinsäure und p-Xylidin. — Von p-Xylylcarbonsäure konnte nie eine Spur aufgefunden werden.

Endlich haben wir noch von dem bereits bekannten p-Tolyl-Heptadecylketon oder (4)-Stearo-Toluon, das uns Hr. Prof. Krafft in einem prachtvollen Präparate aus seiner Sammlung zur Verfügung stellte, das

(4)-Stearo-Toluon-Oxim:

H
C
CH_3—C CH
HC C—C—$C_{17}H_{35}$,
C N—OH
H

dargestellt. — Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen, welche bei 64° schmelzen.

	Berechnet für $C_{25}H_{43}NO$:	Gefunden:
N	3,75	3,80 %.

Auch mit diesem Oxim gelingt es nicht, eine andere Umlagerung als die zu Stearyl-p-toluid zu erreichen.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist von hierhergehörigen Oximen eines bereits früher von Schrömbgens dargestellt und in seiner Dissertation erwähnt. Es ist das Oxim des gegenwärtig auch im Handel zu habenden p-Tolyl-Pentadecylketons oder (4)-Palmito-Toluons, das wir von Kahlbaum bezogen.

(4)-**Palmito-Toluonoxim:** Benzene ring (C–H at top, CH at upper right, HC at lower left, C–H at bottom) with CH_3 on the left C and on the right $C—C(=N—OH)—C_{15}H_{31}$.

Von Schrömbgens ist die Oximirung etwas anders ausgeführt, indem er namentlich eine viel geringere Menge Alkohol anwendet und zur Beendigung der Reaction 3 Tage erhitzt. Uns erscheint die Methode mit viel Alkohol (20 Grm. pro 1 Grm. Keton) vortheilhafter, schon allein weil die Beendigung der Reaction in einem Tage erreicht wird. — Uebrigens entsteht nach beiden Methoden das nämliche, einheitliche Produkt, das roh oder rein bei der Beckmann'schen Umlagerung — sei es mit Chlorphosphor, sei es mit Schwefelsäure — stets nur Palmityl-p-toluid liefert, und wonach besonders geforscht wurde, unter den Verseifungsprodukten der Umlagerung niemals auch nur Spuren von Toluylsäure aufzufinden gestattete. — Wir haben, um dieses mit aller Bestimmtheit zu constatiren, in den verschiedenen Versuchen das erhaltene Umlagerungsprodukt nicht erst zu reinigen versucht, sondern die ganze Reactionsmasse der Verseifung unterworfen und nun durch Destillation mit Wasserdampf in saurer Lösung auf flüchtige organische Säure geprüft. — Daher bleiben die näheren Angaben über das Palmityl-p-Toluid etc. noch vorbehalten.

Das Palmito-Toluonoxim krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nädelchen, die bei 60° schmelzen, also bemerkenswerther Weise denselben Schmelzpunkt, wie das Palmito-Toluon haben.

	Berechnet für $C_{23}H_{39}NO$:	Gefunden:
N	4,05	4,29 %.

IV. Mesityl-Pentadecylketon:
(Palmito-Mesiton)

Benzene ring (C–H at top, HC at left) with CH_3 groups on the upper-left C, upper-right C and bottom C, and on the lower-right C the group $—C(=O)—C_{15}H_{31}$.

Da die Einwirkung des Aluminiumchlorids in diesem Falle eine ziemlich energische ist, so zeigte es sich vortheilhaft, die

Menge des Kohlenwasserstoffs nicht zu sehr zu beschränken; als günstig können wir das folgende Verhältniss der Ingredientien empfehlen: 50 Grm. Mesitylen, 50 Grm. Palmitylchlorid und 25 Grm. Aluminiumchlorid. — Die Reactionsmasse nimmt zunächst eine schön carmoïsinrothe Farbe an, die am dritten Tag schliesslich nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad in Braunroth übergeht. — Bei der fractionirten Destillation der abgeschiedenen und getrockneten Reactionsmasse im Vacuumapparat geht das Keton unter 15 Mm. Druck etwa bei 280° über. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es weisse, glänzende Blättchen, die bei 35° schmelzen. — Die Analyse des so gewonnenen Präparats ergab folgendes Resultat;

	Berechnet für $C_{25}H_{42}O$:	Gefunden:
C	83,80	83,71 %
H	11,73	11,81 „ .

In vollständiger Uebereinstimmung mit dem, was für alle bis jetzt bekannten Ketone, welche einen Mesitylrest enthalten, beobachtet worden ist, haben die von uns angestellten Versuche ergeben, dass auch das Palmito-Mesiton nicht im Stande ist, sich mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims umzusetzen.

Obgleich nun mit den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wohl zweifellos festgestellt ist, dass auch die Oxime derjenigen gemischten fettaromatischen Ketone, welche einen so kohlenstoffreichen (so grossen) Alkylrest, wie $C_{15}H_{31}$ und $C_{17}H_{35}$, enthalten, ebenfalls nur je in einer einzigen Form existiren, und zwar gleichfalls in der Form, welche bei der sogen. Beckmann'schen Umlagerung stets in das Fettsäure-Anilid übergeht, — so möchte ich doch fast befürchten, dass die Frage nach den Isomerieverhältnissen der Oxime als damit für die ganze Klasse der fettaromatischen Ketone erledigt am Ende doch noch nicht anerkannt werden dürfte. Denn ebenso gut, wie man den Satz aufgestellt hat, dass in den ersten Gliedern der fettaromatischen Ketoxime die kleinen Alkylreste, wie z. B. im Methylphenylketoxim der Methylrest, durch ihre Beweglichkeit(?) die Ursache bildeten, dass immer nur die beständigere der beiden stereoïsomeren Formen in Erscheinung träte, die andere labile Form dagegen nicht bestehen bleibe

und daher zu fehlen scheine, — könnte man am Ende mit gleichem logischen(?) Recht gegen die Beweiskraft der von uns hier vorgeführten Beispiele einwenden, dass es hier bei den grossen Alkylresten mit 15 und 17 Atomen Kohlenstoff ihre geringe Beweglichkeit und die Schwerfälligkeit, welche sie dem ganzen Molekül verleihen, wäre, die als die Ursache anzusehen sei, dass die zweite labile Modification nicht entsteht, nicht zu Stande kommt. Theoretisch würden danach also, obgleich von allen bis jetzt untersuchten Oximen dieser Reihe thatsächlich stets nur eine Form erhalten werden konnte, doch zwei Modificationen als existent zu betrachten sein, aber nur bestimmte Glieder dieser Reihe, deren Alkylreste nicht zu klein und nicht zu gross, nicht zu sehr und nicht zu wenig beweglich wären, würden sich in der glücklichen Lage befinden, den normalen Verhältnissen zu entsprechen und beide Oximformen zur Wahrnehmung kommen lassen zu können.

Mag man von einer derartigen Auffassungsweise und von einer solchen Art der Deduction denken, was man will: Unter den heutigen Verhältnissen dürfte es gar nicht so unmöglich erscheinen, dass auch diese Consequenz einer vorgefassten Meinung ihrer Vertreter und Vertheidiger nicht entbehren wird, denn dass es mit der van't Hoff'schen Stereochemie des Stickstoffs unweigerlich zu Ende ist, sobald man zugiebt, dass die alkyl-aromatischen Ketoxime ganz allgemein und als solche nur in einer einzigen Form existiren, das wird keiner besonderen Ausführung bedürfen.

Bei der grossen Tragweite, welche ohne Zweifel die exacte und einwandfreie Entscheidung dieser Frage für die ganze Entwicklung unserer Wissenschaft haben muss, scheint es mir keine undankbare Aufgabe zu sein, auch die (der Grösse ihrer Alkylreste nach) mittleren Glieder dieser Reihe von fettaromatischen Ketoximen betreffs ihrer Isomerie- und Umlagerungsbeziehungen eingehender zu studiren. Ist unsere Kenntniss solcher gemischter Ketone, welche Alkylreste von C_6H_{11} an aufwärts enthalten, überhaupt schon eine sehr beschränkte, so gilt das in noch viel höherem Grade von den zugehörigen Oximen. Um diese Lücken einigermaassen auszufüllen, habe

ich daher mit dem zunächst nicht zu schwierig zugänglichem Material die betreffenden Untersuchungen in Angriff genommen.

Zum Schluss seien noch die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen mit den zugehörigen physikalischen Constanten kurz zusammengestellt.

	Keton		Ketoxim
	Schmelzp.	Siedep.	Schmelzp.
Heptadecyl-Phenyl . .	59°	260°	58°
Heptadecyl-Tolyl . . .	67°	278°	64°
Heptadecyl-m-Xylyl .	39°	270°	45°
Heptadecyl-p-Xylyl .	57°	275°	50°
Pentadecyl-Tolyl . . .	60°	262°	60°
Pentadecyl-Mesityl . .	35°	280°	existirt nicht.

Freiburg i. B., Oktober 1896.

XLXXI. Zur Oximreaction des Benzylidenacetophenons;

von

Ad. Claus.

(Vorläufige Mittheilung.)

Soweit bis jetzt über diesen Gegenstand Angaben vorliegen, existirt das Oxim des Cinnamo-Phenons nach den Untersuchungen von Rupe und Schneider[1]) in einer Modification, deren Schmelzp. zu 107°—108° bestimmt ist, während Goldschmidt[2]) zwei Modificationen dieses Oxims, und zwar die eine mit dem Schmelzp. 68°, die andere bei 140° schmelzend, beschreibt.

Wenn man, wie das heute wohl nicht mehr zu vermeiden ist, für die zwei Modificationen, in denen die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone auftreten, Structurverschiedenheit anerkennt und die Erklärung dieser Erscheinung

---

[1]) Ber. 28, 965. [2]) Das. S. 986.

darauf zurückführt, dass die Oximgruppe $C{=}NOH$ ihre doppelte Bindung das eine Mal mit dem einen, das andere Mal mit dem anderen aromatischen Kern unter Lösung einer centralen Benzolbindung in Umsetzung[1]) hat treten lassen, dann kann allerdings für das Oxim des Benzylidenacetophenons auch die Existenz zweier structurverschiedener Modificationen als möglich erscheinen, indem die Umsetzung der doppelten Bindung der Oximgruppe, ausser mit einer centralen Bindung des an ihr Kohlenstoffatom gebundenen Benzolkernes, in einem zweiten Fall auch mit der fetten doppelten Bindung des Restes $C{=}C{-}C_6H_5$ erfolgt sein könnte, wie es die folgenden Formeln veranschaulichen:

I. II.

Von diesen beiden isomeren Modificationen müsste bei der Beckmann'schen Umlagerung die, der Formel I entsprechende Verbindung das Anilid der Zimmtsäure, die der Structur II entsprechende Verbindung dagegen das Benzylidenmethyl-Amid der Benzoësäure ergeben, wie aus den beiden folgenden Schematen leicht zu ersehen sein dürfte:

I. II.

Cinnamyl-Phenyl-Imid, Benzoyl-Benzyliden-methin-Imid.

Wenn es gelänge, diese beiden Umlagerungen zu constatiren, so wäre damit, namentlich im Vergleich zu dem Verhalten der gemischten Ketoxime mit gesättigten Alkylresten,

[1]) Vergl. Claus, dies. Journ. [2] 45, 387ff.; 47, 146ff. u. A.

direct ein schlagender Beleg für die Richtigkeit meiner Erklärungsweise, nämlich für die Bedeutung der doppelten Bindung bei diesen Isomerieerscheinungen und Umlagerungen der Ketoxime, gewonnen, denn das Oxim des

Phenylpropiono-Phenons, $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$,

existirt nur in einer Modification, die bei der Beckmann'schen Umlagerung stets nur Phenylpropionyl-Anilid entstehen lässt.

In Gemeinschaft mit Hrn. Otto Weitz habe ich daher die Untersuchung derjenigen Produkte, welche bei dem Oximirungsprocess aus dem Benzylidenacetophenon entstehen, und namentlich das Studium ihrer Umsetzungen und Reactionen wieder aufgenommen, und dabei sind wir zu dem überraschenden Resultat gekommen, dass wir das einfache Oxim des Cinnamo-Phenons in allen unseren Versuchen gar nicht in die Hände bekommen haben[1]), — sondern dass dasselbe, offenbar sofort im Moment seiner Entstehung, sich entweder intramolekular umlagert, oder mit einem zweiten Mol. Hydroxylamin weiter reagirt. Das erstere, durch Umlagerung gebildete Produkt zeigt genau die Zusammensetzung, die dem einfachen Oxim entspricht, besitzt aber keine einzige der für die Oxime charakteristischen Eigenschaften. Aus der weiteren Einwirkung eines zweiten Mol. Hydroxylamins dagegen gehen zwei Produkte hervor, die allerdings noch manche Eigenschaften von Oximen besitzen, aber eine andere Zusammensetzung, wie das einfache Oxim, haben, nämlich zwei Atome Stickstoff und zwei Atome Sauerstoff auf 15 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten.

Diese drei Produkte entstehen nach unseren Beobachtungen bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Keton stets nebeneinander, einerlei, ob man nur gelinde oder bis zum Kochen auf dem Wasserbad erhitzt und ob man mit einem grossen Ueberschuss von Alkali oder in ganz neutraler Lösung arbeitet. Selbst wenn man nicht einen grösseren Ueberschuss, sondern nur die genau molekulare Menge oder noch weniger von Hydroxylamin anwendet, und das letztere zu dem überschüssigen Keton tropfenweise zutreten lässt, so bilden sich

[1]) Vergl. übrigens Ber. 25, 3536, Stokhausen u. Gattermann.

doch immer die Umsetzungsprodukte aus zwei Mol. Hydroxylamin und einem Mol. Keton in vorwiegender Menge, während die entsprechende Menge des Ketons unverändert bleibt.

Zur Trennung der drei Produkte versetzt man die erkaltete Reactionsflüssigkeit, nachdem man ihr, wenn sie nicht schon genügend Alkali enthält, solches zunächst bis zur stark alkalischen Reaction zugegeben hat, so lange mit Wasser, als dadurch noch eine Ausscheidung bewirkt wird.

I.

Die so erhaltene Fällung, die immer nur den kleineren Theil des Umsetzungsproduktes ausmacht, stellt eine farblose, krystallinische Masse dar, die zunächst bei 68°—70° schmilzt. Offenbar ist dieses die eine, auch von Goldschmidt beobachtete Substanz: Aber ein Oxim ist dieselbe sicher nicht. Denn wenn sie auch, wie schon erwähnt, bei der Analyse recht gut mit der erwarteten Zusammensetzung übereinstimmende Zahlen ergiebt, so zeigt sie sich doch einmal vollkommen unlöslich in Alkali, vermag auch unter den verschiedensten Umständen nicht, mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung einzugehen, lässt sich weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure wieder in Hydroxylamin und Keton zurückführen und ist endlich auch der Beckmann'schen Umlagerung nicht fähig. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol wird übrigens der Schmelzpunkt auf 73° erhöht, und unter Berücksichtigung der weiteren Beobachtungen, die unten noch angeführt werden, gelang es leicht, die bei 73° schmelzende Substanz, die aus Weingeist in farblosen Nadeln, aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirt, als das

```
                                   H
                                   C
                              HC       CH
α-γ Diphenyl-dihydroisoxazol:
                              HC       C—C—CH₂
                                   C      N  C—C₆H₅,
                                   H       O   H
```

zu definiren, dessen Bildung aus dem Oxim sich einfach darauf zurückführt, dass der Hydroxylrest des Oxims unter Abgabe

seines Wasserstoffatoms mit der doppelten Bindung des Cinnamylrestes in Wechselausgleich tritt und damit die Schliessung des fünfgliedrigen Isoxazolringes herbeiführt.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}NO$:	Gefunden:
C	80,71	80,24 %
H	5,83	5,9 „
N	6,27	6,55 „.

Im Uebrigen ist diese Verbindung schon früher von Rupe und Schneider[1]) aus dem Salzsäure-Additionsprodukt des Benzylidenacetophenons bei der Einwirkung von Hydroxylamin erhalten worden. Endlich sei noch erwähnt, dass wir die in dem Namen Dihydroisoxazol ausgedrückte Beziehung zum Isoxazol für unser Präparat auch direct experimentell nachgewiesen haben, insofern dasselbe bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung glatt in das bei 140° schmelzende α-γ-Diphenylisoxazol (siehe unten) übergeführt wird.

II.

Wird die alkalische Reactionsflüssigkeit, nachdem durch Wasser in ihr eine Fällung nicht mehr erzeugt wird, mit Salzsäure neutralisirt, so entsteht von Neuem ein weisser Niederschlag, der augenscheinlich jedoch nicht eine einheitliche Verbindung repräsentirt, sondern ein Gemenge von zwei Substanzen ist und daher nicht immer mit dem gleichen Schmelzpunkt erhalten wird.

Wird z. B. der bei der Neutralisation direct entstehende Niederschlag sogleich abfiltrirt, so zeigt er nach dem Trocknen unter Umständen den Schmelzp. 140°—145°, während sich aus dem Filtrat hiervon nach einiger Zeit beim Stehen eine weitere Ausscheidung bildet, die nach dem Trocknen bei etwa 195° schmilzt. In anderen Fällen dagegen, und das trifft gewöhnlich zu, wenn man sich mit dem Abfiltriren des aus der schwach sauern Lösung sich abscheidenden Niederschlages nicht gerade beeilt, zeigt dieser von vornherein den Schmelzp. 180°—190°. Man vollzieht die Trennung der Gemische am besten und einfachsten durch Behandeln mit heissem Benzol, von welchem die niederer schmelzende Verbindung beim Kochen vollständig

[1]) Ber. 28, 865.

aufgenommen wird, während die höher schmelzende Verbindung darin ganz unlöslich ist.

Die Erstere krystallisirt aus heissem Benzol oder Alkohol je nachdem in feinen Nädelchen oder Schüppchen, die beide farblos sind und beide gleichmässig bei 150° schmelzen.

Die höher schmelzende, in Benzol unlösliche Verbindung ist auch in kaltem Alkohol nur schwer löslich und scheidet sich aus der Lösung in heissem Alkohol als ein feines, glänzendes, farbloses Krystallpulver ab, das bei 218° schmilzt.

In ihrem allgemeinen chemischen Verhalten zeigen beide Verbindungen eine gewisse Uebereinstimmung: Beide sind in Alkalien löslich, geben beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid Acetverbindungen, und werden beim Oxydiren mit Chromsäure beide in Isoxazol übergeführt. Während aber die hochschmelzende Verbindung auch beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure leicht unter Bildung von Isoxazol (und anderen Produkten?) zersetzt wird, scheint die niederschmelzende Substanz beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr unter Umständen unter Rückbildung des Ketons (Cinnamo-Phenon) zerlegt zu werden.

In ihrer Zusammensetzung stimmen beide Verbindungen gleichfalls überein, und zwar führen die wiederholt ausgeführten Analysen zu den Zahlen eines Additionsproduktes von

1 Mol. Benzylidenacetophenonoxim + 1 Mol. Hydroxylamin.

I. Schmelzp. 150°.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,31	69,5 %—70,03 %—70,06 %
H	6,25	6,6 „ — 6,13 „ — 6,6 „.
N	10,93	9,95 „ —11,04 „ —.

II. Schmelzp. 218°.

	Berechnet für $C_{15}H_{16}N_2O_2$:	Gefunden:
C	70,31	70,06 %—70,40 %—70,22 %
H	6,25	6,20 „ — 6,3 „ — 6,3 „
N	10,93	10,92 „ —11,02 „ —.

Dass die Analysen für die höher schmelzende Isomere genauere Zahlenresultate aufweisen, als die Analysen der vom Schmelzp. 150°, erklärt sich wohl einfach dadurch, dass die erstere Verbindung der Trennungsmethode nach, als in Benzol

unlöslich, leichter von allen anderen Verbindungen befreit und in absolut reinem Zustand dargestellt werden kann.

Mit der weiteren Untersuchung dieser interessanten Verbindungen ist Hr. Weitz gegenwärtig noch beschäftigt; indem ich dieselbe ausdrücklich vorbehalte, unterlasse ich es bis zur Beendigung dieser Studien, auf eine nähere Besprechung der Frage nach der Isomerie dieser Verbindungen einzugehen und möchte nur noch den einen Punkt hier hervorheben.

Offenbar ist es das Streben der doppelten Bindung in der Gruppe —CH=CH— des Cinnamylrestes, sich zu einer einfachen Bindung zu lösen, welches die Hydroxylaminreaction über die einfache Oximbildung hinauszugehen veranlasst, und zwar wird diesem Streben einerseits dadurch entsprochen, dass, wie schon oben ausgeführt, der Hydroxylrest der eben gebildeten Oximgruppe zum Wechselaustausch mit der doppelten Bindung herangezogen wird unter Erzeugung des Oxazolringes, oder es bleibt der neugebildete Oximrest als solcher unbehelligt, während ein zweites Mol. Hydroxylamin in Reaction gezogen wird, für dessen primäre Addition man entweder die Form der zwei einwerthigen Reste: H und $N{<}^{OH}_{H}$, oder auch der zwei Reste: OH und NH_2, a priori annehmen könnte.

α-γ-Diphenyl-Isoxazol[1]):

$$
\begin{array}{ccc}
C_6H_5-C & \text{———} & CH \\
| & \times & | \\
N & & C-C_6H_5 \\
& \diagdown\; O \;\diagup &
\end{array}
$$

Dass das Produkt, welches bei der Oxydation aus den oben beschriebenen Verbindungen hervorgeht, der ihm hier gegebenen Definition wirklich entspricht, darüber lassen die Eigenschaften keinen Zweifel; die farblosen, glänzenden Blättchen, die bei 140° schmelzen, sind durch ausserordentliche Beständigkeit ausgezeichnet und werden weder durch Kochen mit Alkalien, noch durch conc. Schwefelsäure etc. verändert. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

---

[1]) Claisen, Ber. 24, 3906 ff.

	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO$:	Gefunden:
C	81,4	81,04 %
H	4,99	5,16 „
N	6,3	6,40 „.

Dass bei dem oben beschriebenen Uebergang des Cinnamophenon-Oxims in das isomere Diphenyl-dihydroisoxazol der am Ketonkohlenstoffatom angelagerte Benzolkern, wenigstens in ähnlicher Weise, wie es oben dargestellt ist, wirksam und als maassgebend betheiligt ist, geht zweifellos aus der Thatsache hervor, dass, wenn statt des Phenylrestes ein Wasserstoffatom oder Methyl vorhanden ist, die Reaction nicht in analoger Weise im Sinne der Schliessung eines fünfgliedrigen Oxazolringes, überhaupt nicht im Sinne einer einfachen Isomerisation vor sich geht, sondern dass z. B. für das Zimmtaldoxim eine Condensation nur unter Wasserabscheidung, also unter Austritt des Oximhydroxyls erfolgt, indem bekanntlich Isochinolin[1]) entsteht. —

Wie man die Structurverhältnisse des Zimmtaldoxims von der sogen. stereochemischen Seite aufzufassen pflegt, ist zunächst einmal kein Grund zu ersehen, warum in diesem Fall nicht auch die Condensation unter Schliessung des Isoxazolringes stattfindet, da doch nach dieser Auffassung die für diese Reaction maassgebenden Verhältnisse im Zimmtaldoxim noch gerade ebenso liegen, wie im Cinnamophenonoxim. Ausserdem hätte man bei der Condensation unter Wasseraustritt als Produkt aus dem Zimmtaldoxim Chinolin und nicht Isochinolin zu erwarten und man muss, um für die Entstehung des letzteren eine Erklärung zu gewinnen, der Condensation einen Platzwechsel der Gruppen: (C_6H_5—CH=CH—) und (OH) vorausgehen lassen: eine Annahme, die doch in dieser Form wenig verlockendes hat.

Ganz anders dagegen stellt sich die Sache, wenn man dieselbe vom Standpunkt der von mir entwickelten Auffassung dieser Art Oxime näher betrachtet. Während nämlich, wie oben ganz ausdrücklich hervorgehoben, in dem Cinnamophenonoxim der Formel:

---

[1]) Bamberger u. Goldschmidt, Ber. 27, 1954; 28, 818.

```
          H
          C
      HC     CH
      |  \ |  | \
      HC     C—C—CH      ,
         C     N  β||
         H     OH αC—C6H5
                   H
```

die doppelte Bindung zwischen dem α- und β-Kohlenstoffatom des Cinnamylrestes die Veranlassung zur Isoxazolschliessung bildet, ist im Zimmtaldoxim der Formel:

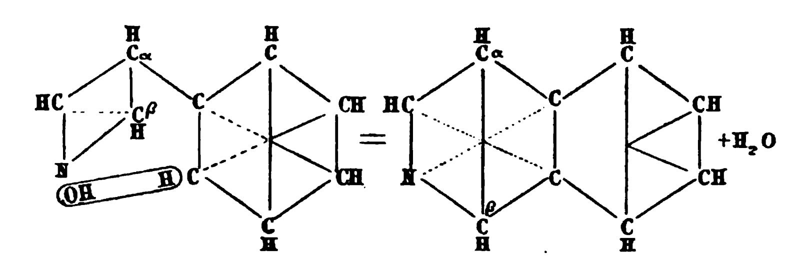
```
         H
         C——C6H5
       / |α
      /  |β
   HC———CH         ,
   |   /
   |  /
   N
   OH
```

diese doppelte Bindung als solche nicht mehr vorhanden, sondern durch Wechselausgleich mit der doppelten Bindung der Oximgruppe (C═N.OH) gelöst und damit ist die Veranlassung zur Bildung des Isoxazolringes fortgefallen. — Bei diesem Wechselausgleich der beiden doppelten Bindungen ist aber, wie die Formel zeigt, das Stickstoffatom des Oxims mit dem β-Kohlenstoffatom des Cinnamylrestes in Verbindung getreten, und ebenso wie es bei der sog. Beckmann'schen Umlagerung, d. h. bei der Entstehung des Formyl-Benzylidenmethin-Imids, nach der folgenden Formel:

```
          H
     O    C—C6H5
     ||   ||α
     ||   ||β
  H—C     CH        ,
     |   /
     |  /
     NH
```

mit diesem β-Kohlenstoffatom verbunden bleibt, so bleibt auch bei der Condensation unter Wasseraustritt diese Bindung zwischen Oximstickstoff und β-Kohlenstoff bestehen, und indem der Benzolkern des Cinnamylrestes unter Lösung einer seiner centralen Bindungen in die Condensationsreaction eintritt, schliesst er den Pyridinring nicht durch Anlagerung seines

zweiten Kohlenstoff-Atoms an den Stickstoff (dadurch würde Chinolin entstehen), sondern durch Bindung dieses Kohlenstoffatoms mit dem β-Kohlenstoffatom des Cinnamylrestes, wodurch nun die Atomreihenfolge des Isochinolinkernes resultirt, wie es die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



(Die gestrichenen Linien links des Gleichheitszeichens deuten die sich lösenden Bindungen an, die punktirten Linien in der rechtsstehenden Formel die neuauftretenden Bindungen.)

Für die wieder in anderem Sinn verlaufende Condensation, welche die Oxime der Ketone der allgemeinen Formel[1]):

$$C_6H_5-CH=CH-CH=CH-CO-X$$

unter Bildung von zweifach substituirtem Pyridin erleiden, ist offenbar das Vorhandensein der zwei doppelten Bindungen maassgebend. Ich werde demnächst auf diese Verbindungen eingehender zurückkommen.

Freiburg i. B., Oktober 1896.

---

[1]) Diese Verbindungen entstehen durch Condensation von Zimmtaldehyd mit Methylketonen. Diehl, Einhorn, Ber. 18, 2321. Scholtz, Ber. 28, 1730.

Entschweflung der Resorcindithiocarbonsäure;

von

C. Schall.

Bei Darstellung der von Cyrill Reichl 1883 entdeckten, von Lippmann und Fleissner[1]) zuerst als solche erkannten Resorcindithiocarbonsäure, $C_6H_3(\overset{4.\ 2.}{OH})_2\overset{1.}{C}SSH$, hatte ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Hrn. C. Bühler einige der Mittheilung werthe Beobachtungen gemacht. Auf einem etwas anderen Weg als die bisher angegebenen Bereitungsweisen erhielt ich schon im Sommer 1891 mit Hrn. Ginsberger zusammen die Säure (ca. 33 %₀ vom angewandten Resorcin). Je 80 Grm. mit Schwefelwasserstoff gesättigter und davon freier 6,25 procent. Kalilauge wurden vermischt, reichlich 15 Grm. Schwefelkohlenstoff und 20 Grm. Resorcin zugegeben und möglichst intensiv 4—5 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. (Noch besser von 40 Grm. Resorcin ausgehend 1—2 Tage lang.) Die nach der Kohlendisulfidvertreibung und Ansäuern ausfallende, in Natriumbicarbonatlösung mit Aether wiederholt ausgeschüttelte, alsdann aus 40° warmem Methylalkohol (unter Versetzen mit Wasser bis zur Trübung und Einstellen in eine Kältemischung) umkrystallisirte Säure, zeigte nach dem Trocknen bei 60° gut stimmende Analysenzahlen:

	Berechnet:	Gefunden:	
C	45,12	45,13	45,23 %
H	3,23	2,96	3,09 „
S	34,44	34,61	34,01 „.

Sie begann bei 139° unter alsbald eintretendem Aufblähen und offenbarer Zersetzung zu schmelzen. Lippmann und Fleissner fanden 131° für ihre wasserhaltige Säure, 124°—128° (Zersetzungspunkt) für die wasserfreie, Prîbram und Glücksmann[2]) für aus Kohlendisulfid umgelöste 150°—155°. Dieser Schmelzpunkt wurde auch einmal von uns unter nicht wieder zu realisirenden Umständen erhalten. Wahrscheinlich

[1]) Wien. Mon. 10, 617—623. [2]) Das. 13, 623.

liegt ein ähnlicher Fall wie bei der Jodosobenzoësäure vor.[1]) Durch Fällung einer möglichst mit Ammoniak neutralisirten, wässrigen Lösung analysenreiner Säure und Trocknen der erhaltenen Niederschläge bei 100° im indifferenten Gas zeigten letztere sich sehr nahe den Formeln

$$C_6H_3(OH)(OMe_I)(CSSMe_I), \text{ bezw. } C_6H_3(OH)\left(\begin{matrix} O \\ CSS \end{matrix} Me_{II}\right)$$

entsprechend zusammengesetzt.

Resorcindithiocarbonsäure verliert schon durch 4—5stündiges Erhitzen mit conc., alkoholischer Kalilauge und überschüssigem Jodmethyl auf dem Wasserbad allen Schwefel, bleibt indessen in gleicher, eben angegebener Art, aber ohne Jodmethylzusatz behandelt, so gut wie unangegriffen. Durch Abblasen von Alkohol und Jodmethyl mit Wasserdampf (wobei wahrscheinlich Verseifung des intermediär entstandenen Esters stattfindet) erhält man nach Ansäuern β-Resorcylsäure mit den bekannten Eigenschaften (berechnet: 54,55 % C und 3,89 % H; gefunden: 54,64 % C und 4,33 % H). Die Dithiosäure, in Natriumbicarbonat gelöst, giebt beim Schütteln mit ätherischer Jodlösung, oder Zusatz von rother Blutlaugensalzsolution einen rothen, schwebenden Niederschlag[2]) der bei Jodüberschuss oder Erwärmung aufdunkelt.[3])

Da Oxybenzaldehyde durch Reduction in Derivate des Dibenzyls (z. B. p-Oxybenzaldehyd[4])) sowie schliesslich in Kresole[4]) überführbar sind, war zu erwarten, dass auch Resorcindithiocarbonsäure (unter intermediärer Bildung von Dioxythiobenzaldehyd) Di-dioxydibenzyl, resp. als Endprodukt das Knecht'sche Kresorcin liefern dürfte.

Ca. 12stündige Digestion der Dithiosäure (in sehr verdünnter Natronlauge) mit Natriumamalgam, oder 4—5stündiges Erwärmen von 10 Grm. in 30—40 Ccm. starker Natronlauge auf dem Wasserbad mit Zinkstaub lieferten nach Ansäuern

---

[1]) V. Meyer, Ber. 26, 1357.

[2]) Vielleicht bildet sich, wie beim Kaliumxanthogenat, ein Disulfid, $[C_6H_3(OH)_2CSS]_2$.

[3]) Dies könnte auf Aboxydation von Hydroxylwasserstoff deuten, wie dies z. B. Henriques (Ber. 27, 2999) am Dioxydinaphtylsulfid beobachtete.

[4]) S. F. Tiemann, Ber. 24, 3169; Harries, das. S. 3175.

einen schwefelfreien, gelblichweissen Niederschlag A. Aus dem Filtrat liess sich durch überschüssiges Brom ein rothbrauner Körper fällen, welcher erst nach Acetylirung mit Essigsäureanhydrid, sowie darauf folgendes Auskochen mit Wasser und verdünntem Essigsäureanhydrid die Umkrystallisation aus Eisessig gestattete und bei 215°—220° unscharf schmilzt. Gelblich weisses Pulver, wasserbadtrocken analysirt.

	Berechnet für $[C_6H_2Br(OC_2H_3O)_2CH_2-]_2$:	$[C_6H_2Br(OC_2H_3O)_2CH=]_2$:
C	46,15	46,32 %
H	3,49	3,16 „
Br	27,97	28,07 „.

Gefunden:

C	45,92	45,35 %	—
H	3,67	3,72 „	—
Br	—	—	27,09 %.

Die Zahlen stimmen besser auf ein Dibenzyl- als Stilbenderivat. Vermuthlich lag daher ein Di-diacetoxydibromdibenzyl $[C_6H_2Br(\overset{4.}{O}\overset{2.}{C_2H_3}O)_2\overset{1.}{C}H_2-]_2$ vor. Da Tribromresorcindiacetat bei 108° schmilzt und Monobromkresorcindiacetat sicher nicht höher, so ist letzteres ausgeschlossen. Eine einwandsfreie Mol.-Gewichtsbestimmung missglückte.

Der erwähnte Niederschlag A ist, wie beschrieben, zu acetyliren und auszukochen, alsdann sind die mit verdünnter Essigsäure erhaltenen Auszüge einzeln mit Wasser zu fällen. Die gewaschenen, wasserbadtrocknen Fällungen wurden nun, soweit sie höchstens um 20° im Schmelzpunkt differirten, bis zu der nicht schärfer als 105°—112° zu erlangenden Constanz desselben aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. Die Analyse deutete auf Di-diacetoxydibenzyl.

	Berechnet für $[C_6H_3(\overset{4.}{O}\overset{3.}{C_2H_3}O)_2\overset{1.}{C}H_2-]_2$:	Gefunden:
C	63,77	63,06 %
H	5,31	5,64 „.

Bei der Verseifung mit Natronlauge entstanden feste und ölige Produkte. Während somit die Reduction in alkalischer Lösung nur durch vorherige Acetylirung zu einigermaassen umkrystallisirbaren Körpern führte, gelang es in saurer Solution bessere Resultate zu erhalten, nachdem zunächst nur eine, wie

Blomstrand's und Hakanson's Isorcin, bei 95° und 88° schmelzende Substanz gewinnbar war.[1]) — Es wurden 10 Grm. der Resorcindithiocarbonsäure mehrtägig in siedendem Eisessig (300 Grm.) mit Zinkstaub (40 Grm.) behandelt, mit Kreide neutralisirt, ausgeäthert, der Aetherrückstand von Neuem in Wasser gelöst[2]) (und event. unter abermaligem Zusatz von etwas Kreide mit Wasserdampf behandelt). Der nunmehrige Aetherauszug lieferte nach Entfernung des Aethers bei der Destillation unter Hinterlassung von viel kohligem Harz in der Retorte einen allmählich (im Exsiccator) vollständig erstarrenden Syrup. Nach der Abpressung und Trocknung auf Thon schossen die erhaltenen Krystalle aus Toluol (durch Thierkohle gereinigt) wie aus Ligroïne in farblosen, wasserlöslichen Nadeln an, welche aus erstgenannter Solution gewonnen bei 100°—104° schmolzen (Wallach[3]) giebt 103° für sublimirtes Kresorcin an), sowie auch die Reactionen des Kresorcins von Knecht deutlich, wenn auch, wie es schien, nicht sehr stark zeigten. Da dies Verhalten, aller Wahrscheinlichkeit nach, durch hartnäckig anhaftende Beimengungen veranlasst wurde[4]), bestände somit die Möglichkeit der Reduction der CSSH-Gruppe der Resorcindithiocarbonsäure durch Zinkstaub in Eisessig zur CH_3-Gruppe. Es gelänge auf diese Weise (unter Rückfluss und bei einer 100° nur wenig übersteigenden Temperatur), Methyl in den Resorcinkern einzuführen. Doch ist die erhaltene Ausbeute sehr gering (die Anwendung umständlicher Reinigungsmethoden verhindernd).

Ueber ein geschwefeltes α-Naphtolderivat, $[C_{10}H_6(\overset{1.}{OH})C\overset{2.}{S}S—]_2$, (Di-α-oxynaphtylthion-disulfid).

Schliesslich behandelte man 40 Grm. α-Naphtol ähnlich wie Resorcin mit sogenannter Kaliumsulfidlösung (ca. 1,8 Mal mehr als S. 415 angegeben) und 40—50 Grm. Kohlendisulfid

[1]) Ber. 5, 1087; auch Nölting, a. a. O. 19, 136.

[2]) Sonst tritt bei der folgenden Destillation Essigsäure auf.

[3]) A. a. O. 15, S. 2835.

[4]) Vergl. Nölting, über Kresorcin aus Toluoldisulfonsäure a. a. O., auch Wallach über das dem Kresorcin entsprechende Amidokresol a. a. O. S. 2833.

12 stündig auf dem Wasserbad. Nach Verjagung des Disulfids und Ansäuern mit Salzsäure erhält man 1. einen rothen Niederschlag, oder 2. zuweilen an Stelle desselben ein braunes Oel (namentlich bei zu kurzem Erhitzen). — Den rothen Niederschlag kocht man mit Wasser zur Entfernung unveränderten Naphtols aus und es bleiben eine in Natriumbicarbonat aufnehmbare Substanz B und ein darin unlöslicher Körper A zurück. Da Umkrystallisation misslang, wird letzterer auf Thon getrocknet, mit siedendem Aether bis zur genügenden Constanz des unscharfen Schmelzp. 242°—245° (wobei Aufblähen und Zersetzung unter vorheriger Dunkelfärbung stattfindet) extrahirt und hierauf bei 100° im indifferenten Gas getrocknet. Aus dem oben sub 2) erwähnten Oel scheidet sich die gleiche Verbindung durch Stehenlassen in alkoholischer Solution aus, worauf Auskochen des Abgesetzten mit mässig conc. Essigsäure und weitere Behandlung, wie eben angegeben, erfolgt. Präparate wiederholter Bereitung (auf die eine oder andere Art) verhielten sich dann genügend gleich und gaben übereinstimmende Analysenzahlen, auf die Formel einer Naphtoldithiocarbonsäure deutend. Der hohe Schmelzpunkt (die von Prîbram und Glücksmann[1]) dargestellte α-Naphtoldithiocarbonsäure schmilzt bekanntlich bei 110°), die Unlöslichkeit in Bicarbonatsolution, der etwas zu geringe Wasserstoffgehalt und das folgende Verhalten befürworten jedoch die Constitutionsformel $[C_{10}H_6(\overset{1.}{O}H)\overset{2.}{\overline{C=SS}}—]_2$.[2])

	Berechnet für		Gefunden:	
	$[C_{10}H_6(OH)CSS—]_2$:	$C_{10}H_6(OH)CSSH$:		
C	60,28	60,00	60,10	59,52 %
H	3,20	3,64	3,42	3,28 „
S	29,22	29,09	29,02	28,57 „.

Die neue Substanz gehört demnach zu der noch wenig untersuchten Körperklasse, der die allgemeine Formel

$$R\overline{C=SS}—\overline{SS=C}R$$

zukommt (als Säurehyperoxyde auffassbar, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist). Es sei erlaubt, dieselben als

1) Wien. Mon. 15, 605—613.

2) Eine einwandsfreie Mol.-Gewichtsbestimmung missglückte.

Dithiondisulfide, obige Verbindung als Di-α-oxynaphtylthiondisulfid zu bezeichnen.[1]) Letzteres ist mittelst Kalischmelze in α-Naphtoësäure überführbar (berechnet: 70,21 % C, 4,26 % H; gefunden: 70,33 % C, 4,28 % H).

Es stellt ein rothes Pulver dar, leicht Schwefel abgebend (z. B. in heissem Nitrobenzol) und mit Eisenchlorid in wässriger, alkoholischer Solution keine bemerkenswerthe Färbung erzeugend. Lieferte mit frisch bereiteter Kaliumhydrosulfidsolution, kurz gekocht, wenig α-naphtoldithiocarbonsaures Salz[2]), welches nach Ansäuern und Ausäthern in der zweiten oder dritten Ausschüttelung mit Bicarbonatsolution enthalten ist.

Von Ammoniak und fixen Alkalien wird das Disulfid nicht völlig rückstandslos aufgenommen, auch bei erneuter Fällung und Lösung. Wahrscheinlich verlieren die Naphtolkerne des Disulfids leicht ihren Hydroxylwasserstoff durch Luftoxydation $\left(\text{Bildung von } \left[C_{10}H_6\langle{}^{O-}_{CSS-}\right]_2?\right)$; demgemäss erzeugt rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung einen dunklen Niederschlag. Diese Substanz ist deshalb wohl stets dem Disulfid mehr oder weniger beigemengt und (falls die vermuthete Formel richtig ist) wäre dies durch Analyse schwer zu entdecken.[3])

Acetylirung und Methylirung des Disulfids ergaben alkaliunlösliche Produkte. Das mit Anhydrid bereitete Monacetyl-

---

[1]) Es soll damit nur auf diesen eindeutigen, nicht zu sehr schleppenden, der neueren Nomenclatur entsprechenden Namen aufmerksam gemacht werden. Das aus Kaliumxanthogenat entstehende Dioxäthylsulfocarbonat (Sulfocarboxäthyldisulfid) = $[C_2H_5OC{=}SS-]_2$ könnte man demgemäss Di-äthoxythion-disulfid benennen.

[2]) Analog dem Uebergang vom $[C_2H_5OCSS-]_2$ in Kaliumxanthogenat durch alkoholisches Kaliumsulfhydrat.

[3]) Das Disulfid scheint auch aus α-Naphtoldithiocarbonsäure zu entstehen, wenn man diese, in Natriumbicarbonatsolution aufgenommen, mit Luft in andauernde Berührung bringt, oder mit rothem Blutlaugensalz versetzt, oder mit ätherischer Jodlösung schüttelt, oder schliesslich elektrolysirt. Auf die vorletzte Art gewinnt man auch aus Kaliumxanthogenat bekanntlich das Disulfid, $[C_2H_5OCSS-]_2$, ebenso, wie ich nachwies (Ztschr. f. Elektrochemie 1895/96, S. 475) durch Elektrolyse.

Bei der Disulfidbildung aus Naphtoldithiocarbonsäure tritt fast immer zunächst ein dunkelgelbes Präcipitat und als Endprodukt der oben erwähnte braunrothe, alkaliunlösliche Niederschlag auf.

derivat, $[C_{10}H_6(OC_2H_3O)CSS-]_2$, enthielt etwas zu wenig Schwefel (berechnet: 59,77 % C, 3,45 % H, 24,52 % S; gefunden: 59,8 % C, 4,62 % H, 23,24 % S). — Mit Zinkstaub und ziemlich concentrirter Natronlauge bis zu grünlichgelber Lösungsfarbe geschüttelt, in Salzsäure filtrirt (sonst tritt rasch Bräunung ein), acetylirt und aus Eisessig umkrystallisirt entstand, wenig eines schwefelfreien, bei 115°—120° sinternden, bei 145°—150° unscharf schmelzenden Körpers; weitere Reinigung war nicht zu erzielen. Die Analyse kann vielleicht auf

$$\left[C_{10}H_5(OC_2H_3O)\Big\langle{O- \atop CH=}\right]_2$$

gedeutet werden (berechnet: 73,24 % C, 4,23 % H; gefunden: 73,12 % und 72,93 % C, 4,80 % und 4,85 % H).[1])

Die in Natriumbicarbonat lösliche Substanz B (siehe S. 419), mit Aether bis zu dem von 120°—140° variirenden Schmelzpunkt ausgekocht (da Umkrystallisation misslang), scheint auf Grund mehrerer Analysen und der Ueberführung in α-Naphtoësäure durch schmelzendes Kalihydrat ein Gemenge, oder lose Verbindung von α-Naphtoldithiocarbonsäure mit 1—2 Atomen Schwefel zu sein. Entwickelt langsam Schwefelwasserstoff, wohl nach der Gleichung

$$2[C_{10}H_6(OH)CSS-H+S]=H_2S+S+[C_{10}H_6(OH)CSS-]_2.$$

Gewichtsabnahme im indifferentem Gas: 7,5 % bei ca. 109°, nach gegebener Gleichung berechneter Verlust an H_2S: 6,8 %. Nach Auskochen mit Aether bleibt das oben beschriebene Disulfid zurück.

Die weitere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phenole unter den angegebenen Bedingungen ist schon vor längerer Zeit, auf Grund brieflicher Uebereinkunft mit Hrn. Prof. Prîbram, aufgegeben worden. Ich habe daher nur dasjenige publicirt, was damals bereits vorlag und was auch jetzt noch, nach dem Erscheinen der letzten citirten Abhandlung des genannten Herrn mit Glücksmann neu ist.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Demnach hätte Sauerstoffaufnahme, wie z. B. bei α-Naphtochinon (Kowalski, Ber. 25, 1659) und zugleich äussere oder innere Anhydridbildung (vergl. Red. von Salicylaldehyd, Tiemann u. Harries, a. a. O.) stattgefunden.

Die Chemie des Chlorophylls, Herrn Tschirch zur Antwort;

von

L. Marchlewski.

In einem kürzlich in den Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. erschienenen Aufsatze[1]) haben E. Schunck und ich auf eine Reihe von Irrthümern hingewiesen, die in den zahlreichen Abhandlungen des Hrn. Tschirch enthalten sind. Diese kritische Bemerkungen haben eine weitläufige Antwort[2]) seitens des Hrn. Tschirch erfahren und obwohl derselbe keine experimentellen Belege gegen unsere Behauptungen zu Tage fördert, und daher seine Antwort mit Stillschweigen übergangen werden könnte, sehe ich mich genöthigt noch einmal auf unsere Differenzen zurückzukommen, besonders da die Abhandlung des Hrn. Tschirch leider auch Aeusserungen enthält, die dem mit dem von Tschirch und Anderen verwirrten Gebiet der Chlorophyllchemie nicht vertrauten nothwendigerweise eine unrichtige Auffassung der Arbeiten von Schunck und mir aufdrängen werden.

In erster Linie differiren die Ansichten des Hrn. Tschirch über seine Phyllopurpurinsäure von den unsrigen.

Wie wir bereits vor 2 Jahren[3]) nachgewiesen haben, ist die Phyllopurpurinsäure Tschirch's keine reine Substanz, sondern ein Gemisch von mindestens zwei Substanzen, von denen eine identisch ist mit dem von uns genau untersuchten Phylloporphyrin. Da Hr. Tschirch diesen klaren Satz offenbar missversteht, indem er sonderbarer Weise uns die Behauptung der Identität der Phyllopurpurinsäure und des Phylloporphyrins zuschreibt, und da das Phylloporphyrin des von uns gelieferten Beweises seiner nahen Verwandtschaft mit dem Hämatoporphyrin wegen ein grosses Interesse beansprucht, so sehe ich mich veranlasst, hier nochmals auf die Methode zurückzukommen, welche uns zu unserem Schluss über die Natur der Phyllopurpurinsäure Tschirch's geführt hat.

---

[1]) Ber. 1896, 1347. [2]) Das. S. 1766.
[3]) Ann. Chem. 284, 81.

Wir hatten bekanntlich gefunden, dass das Zinksalz des Phylloporphyrins ein ausgezeichnetes Mittel abgiebt, um Phylloporphyrin aus Gemischen mit anderen Farbstoffen zu isoliren; demzufolge haben wir auch die sog. Phyllopurpurinsäure, die unzweifelhaft ein gemischtes Spectrum besass (indem wir in demselben manche Bänder des reinen Phylloporphyrins erkennen konnten), demselben Reinigungsprocess unterworfen und ohne Schwierigkeiten ein Zinksalz erhalten, das nach dem Umkrystallisiren und Zersetzen mit Säuren eine Substanz lieferte, die ein mit Phylloporphyrin identisches Spectrum besass. Daraus folgt doch absolut beweisend, dass Phyllopurpurinsäure keine einheitliche Substanz war, und daraus folgt auch, dass es uns nicht in den Sinn kommen konnte, Phyllopurpurinsäure mit Phylloporphyrin für identisch zu halten.

An diese fehlerhafte Beobachtung knüpft Hr. Tschirsch nothwendiger Weise eine andere. Wie Étard, so ist auch Tschirch der Meinung, dass das rothe Spaltungsprodukt des Chlorophylls ein Band im Roth zeigt. Dieses Band im Roth ist allerdings bei der Phyllopurpurinsäure vorzufinden, wie wir dies bereits betont haben[1]), es gehört aber nicht demjenigen Körper, der als fassbares Hauptprodukt bei der Alkalispaltung von Chlorophyllderivaten bei hohen Temperaturen entsteht[2]), und dies folgt daraus, dass Phylloporphyrin kein Band im Roth besitzt und dass Phyllopurpurinsäure, wenn sie mit Hülfe des Zinksalzes gereinigt ist (wodurch sie eben zu Phylloporphyrin wird), ebenfalls ein solches Band nicht aufweist. Dass Herrn Tschirch nach unseren Erläuterungen dies entgehen konnte, war unverständlich, und erst seine oben citirte Replik klärte die Sache auf. Hr. Tschirch verwirft nämlich so complicirte Reinigungsmethoden, wie sie von uns angewandt wurden und bedient sich nur „einfacher“ Verfahren, bei welchen die Isolirung einer reinen Substanz eben unmöglich ist. Obwohl es mir von vornherein klar war, dass das Tschirch'sche Verfahren zu keinen reinen Substanzen führen kann, so habe

---

[1]) Ann. Chem. 284, 90.

[2]) Dieses Band verdankt seine Anwesenheit höchst wahrscheinlich Spuren von unzersetzten Chlorophyllderivaten, die mit Alkalien gespalten wurden.

ich doch, in der Hoffnung, Hrn. Tschirch von seinen Irrthümern zu überzeugen, versucht, Phylloporphyrin ohne Zuhülfenahme des Zinksalzes darzustellen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass, wenn man, wie wir angegeben haben, das Reactionsprodukt von Alkachlorophyll oder Phyllotaonin ansäuert, die ätherische Lösung verdampft und den Rückstand ohne Weiteres aus Aether und Alkohol umkrystallisirt, man auch hier schön krystallisirtes Phylloporphyrin bekommt (im Falle der Anwendung des Phyllotaonins etwas leichter als mit Alkachlorophyll), aber das Spectrum zeigt dann ausser den von uns gegebenen Bändern des Phylloporphyrins, welche allerdings nicht mit gewünschter Schärfe auftreten, auch ein Band im Roth. Systematisches Umkrystallisiren bewirkt ein stufenweises Verblassen des Bandes im Roth und schliesslich nach einer ermüdenden Reihe von Krystallisationen bekommt man endlich eine Substanz mit dem richtigen Spectrum. Die ersten Krystallisationen, die noch nicht rein sind, zeigen auch in saurer Lösung nicht das richtige Spectrum, anstatt drei Bänder sind vier sichtbar.

Daraus folgt, dass man Phylloporphyrin auch ohne Zuhülfenahme des Zinksalzes rein bekommen kann, Hr. Tschirch aber nicht einmal seine „einfache“ Methode consequent durchgeführt und demnach kein reines Präparat erhalten hat, zu welchem er übrigens viel schneller gelangen würde, wenn er seine angeblich „einfache“ Methode der unsrigen nicht vorgezogen hätte.

Herr Tschirch geht aber noch weiter; er begnügt sich nicht mit der Bekräftigung seiner Behauptung, das reine, rothe Spaltungsprodukt des Chlorophylls enthielte ein Band coincidirend mit der Linie C, mit Hülfe eines Ausrufungszeichens, sondern er lässt es bekannt werden, dass „bisweilen“ eine noch grössere Verschiebung der Bänder gegen Roth wahrnehmbar ist. Dieses eigenthümliche Wort „bisweilen“ findet sich überhaupt in allen Publicationen des Herrn Tschirch's über Chlorophyll; für mich ist es ein Beweis, dass Herrn Tschirch's „einfache“ Methoden sehr verschiedene Resultate liefern, die, je nachdem sie mehr oder weniger häufig auf die betreffenden Körper angewandt werden, „bisweilen“ dies und „bisweilen“ jenes zu Tage fördern. Dem hatte man

solche Begriffe, wie α-Phyllocyanin, β-Phyllocyanin, γ-Phyllocyanin, Phyllocyaninsäure, α-Phylloxanthin, β-Phylloxanthin, Phyllopurpurinsäure[1]) etc. zu verdanken, Begriffe, welche, wie wir nachgewiesen haben, absolut keinen realen Grund haben.

Aehnlich verhält es sich mit den Tschirch'schen Beobachtungen betreffs des Hämatoporphyrinspectrums. Zuerst fand er nur vier Bänder im Spectrum dieses Körpers. Als wir auf die Unrichtigkeit dieser Behauptung hinwiesen, erhielten wir von Hrn. Tschirch die Antwort, dass wir „natürlich" nicht Recht haben, aber dennoch hatte er die Zahl der Bänder bis zu 5 im sichtbaren Theile erhöht. Auch dies ist falsch. Die richtige Sachlage findet sich in unserer vierten Abhandlung über Chlorophyll[2]) niedergelegt, und dass wir bei der Zeichnung der Spectren keine subjectiven Fehler gemacht haben, davon hat uns kürzlich der objective photographische Apparat überzeugt, der sämmtliche Bänder genau in der von uns früher angegebenen Art wiedergegeben hat.

Die Richtigstellung des Hämatoporphyrinspectrums ist für uns ebenso wichtig wie die des Phylloporphyrins; wäre die Sachlage eine solche, wie sie von Tschirch geschildert wird, so dürfte man uns sicherlich beschuldigen, unsere Behauptung, Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin besässen verblüffend ähnliche Spectra, nur mit Hülfe der grenzenlosesten Phantasie errungen zu haben.

Es liegt uns fern, auf die Aeusserungen des Hrn. Tschirch, bezüglich der Genesis unseres Beweises, dass Blutfarbstoff und Chlorophyll chemisch verwandte Stoffe sind, eingehend zu erwidern. Der Leitfaden ist in unseren Abhandlungen leicht zu finden, und es möge nur gestattet sein, hier noch einmal zu betonen, dass unsere Entdeckung nicht möglich wäre, wenn die grundlegenden Untersuchungen von Nencki und Sieber über Blutfarbstoff nicht existirt hätten, denn nur die Aehnlichkeit der Formeln von Hämatoporphyrin und Phylloporphyrin war der Anstoss zu einem gründlichen Vergleich beider Körper. Auch lag es uns fern zu behaupten, dass wir die Ersten

---

[1]) Diese Namen stammen mit einer Ausnahme von Hrn. Tschirch her.

[2]) Ann. Chem. 290, 362. Die Intensität des dritten Bandes ist, wie beim Phylloporphyrin so auch beim Hämatoporphyrin, im Holzschnitt zu stark ausgefallen.

waren, die Beziehungen zwischen Chlorophyll und Blutfarbstoff vermuthet haben, wir glauben aber die Ersten gewesen zu sein, die einen chemischen Zusammenhang dieser Substanzen bewiesen haben.[1])

Um nun noch Tschirch's Behauptung zu beleuchten, die dahin lautet, dass die Verwandschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff bereits bewiesen war, ehe unsere diesbezügliche Arbeiten erschienen waren, sowie auch, dass die von uns gefundene Thatsache, dass Chlorophyll ein Pyrrolabkömmling ist oder wenigstens einen pyrrolbildenden Complex enthält, eigentlich auf der Hand lag und sich nahezu von selbst verstand — hebe ich hervor, dass Hr. Tschirch laut Privatmittheilung schon vor längerer Zeit Phyllocyanin mit Zinkstaub destillirte, aber sich nicht klar war, was wohl mit dem Destillat anzufangen wäre. Erst nachdem wir Pyrrol im Phyllotaonindestillat nachwiesen, hat Hr. Tschirch (nach seinen eignen Worten) auch das Phyllocyanindestillat auf Pyrrol geprüft und dasselbe dann selbstverständlich auch gefunden. Was verhinderte nun Hrn. Tschirch dieses Experiment ohne unsere Anregung auszuführen, für ihn war doch die Verwandschaft von Chlorophyll und Blutfarbstoff eine alte Thatsache, und die zum Ziele führende Methode überaus „einfach"?

Ich gehe nun zur Phyllocyaninsäure über. Bekanntlich halten Schunck und ich diese Substanz (nach der Methode von Tschirch dargestellt) für unreines Phyllocyanin. Wenn nun auch Hr. Tschirch unserer Warnung gemäss jedes Eindampfen des Phyllocyanins mit Säuren umgeht, ist seine Methode der Reinigung eine solche, dass die mit ihrer Hülfe gewonnene Substanz unmöglich rein sein kann. Die Gründe

[1]) Dass übrigens Herr Tschirch diesbezüglich anderer Meinung war, ist aus Folgendem zu ersehen. Anfangs dieses Jahres erschien ein Bericht in den Mittheilungen der Berner Naturforscher-Gesellschaft über einen Vortrag des Herrn Tschirch, in welchem auf die grosse Aehnlichkeit des Spectrums des Hämatoporphyrins und Phylloporphyrins hingewiesen wurde; unsere früheren, gleichen Beobachtungen wurden indes mit keinem Worte erwähnt. Dies veranlasste uns natürlich zu einer diesbezüglichen Reclamation, welche nur deswegen zurückgezogen wurde, und zwar auf Herrn Tschirch's Bitte, weil er laut Privatschreiben unsere „Priorität nicht in Zweifel gezogen hatte" und die Erwähnung unserer Arbeit nur aus „Raummangel" unterblieb.

für diese Behauptung finden sich in unserer ersten Abhandlung über Chlorophyll[1]) niedergelegt und ich verzichte demnach auf eine Wiederholung. Herr Tschirch hält jedoch an seinen Behauptungen fest, versichert, dass seine Substanz chemisch rein war, dass sie keine Fettsäuren enthielt, und dass der beste Beweis für die Reinheit dadurch erbracht ist, dass Analysen von drei verschiedenen Präparaten gleiche Werthe gegeben haben. In diesen Aeusserungen finden wir nichts, was uns überzeugen könnte. Wie hat denn eigentlich Hr. Tschirch seine Substanz auf die Anwesenheit von Fettsäuren geprüft? Die Reinheit einer derartigen Substanz kann nur durch die Analysen von fortschreitenden Krystallisationen einer und derselben Probe festgestellt werden, was Hr. Tschirsch nicht gethan hat und was umsomehr zu bedauern ist, als wir zeigten, dass sogar ein so gut und leicht krystallisirender Körper wie Phyllotaonin und seine Derivate erst nach einer grossen Reihe von Krystallisationen rein zu gewinnen ist, d. h. von hartnäckig anhaftenden Fettsäuren befreit werden kann.

Schliesslich was das Phylloxanthin betrifft, so stimme ich Hrn. Tschirch gern bei, dass, sobald Phylloxanthin in Phyllocyanin umwandelbar ist, auch die umgekehrte Umwandlung theoretisch möglich ist. Nur ist zu bedenken, dass diese umgekehrte Umwandlung unter ganz anderen Bedingungen zu erwarten wäre und dass ihre Annahme vollständig gegenstandslos bleibt, wenn man nicht in der Lage ist, diese Umwandlung mit bewusstem Plane zu verwirklichen. Herr Tschirch zieht es jedoch vor, der von uns bewiesenen Umwandelbarkeit des Phylloxanthins in Phyllocyanin seine Vermuthung von der umgekehrten Transformirung entgegen zu stellen.[2]) Aber wir hoffen, dass blose Behauptungen, unbegründete Vermuthungen, oberflächliche Versuche etc., heutzutage in der Chlorophyllchemie ebenso wenig gelten, als in anderen Gebieten unserer Wissenschaft — was erwünscht ist, sind exacte Beobachtungen.

Es sind nun über 130 Jahre seit der Zeit verflossen, als Rouelle zum ersten Mal Chlorophyll aus grünen Theilen

---

[1]) Ann. Chem. 278, 329.

[2]) Vergl. Tschirch, Verhandl. d. Wiener Naturforscher-Versamml. 1894, S. 381.

extrahirte und doppelt und dreifach so viele Abhandlungen wurden dem Gegenstand gewidmet und trotzdem machte die Erkenntniss des Chlorophylls keinen Fortschritt; der Grund hiervon war ungenaue, oberflächliche Beobachtung, Nichtberücksichtigung erworbener Erfahrungen — und nun, als eine klarere Einsicht in die nächsten Abbauprodukte gewonnen ist, droht dasselbe Spiel den Fortschritt von Neuem zu verzögern. Dem vorzubeugen ist Jedermanns Pflicht.

Kersal, Manchester.

Bemerkung über die Darstellung des Tetramethyläthylens nach dem Baeyer-Thiele'schen Verfahren;

von

I. Kondakow.

(Aus dem pharmaceutischen Institut zu Jurjew-Dorpat.)

Zur Darstellung des Dihexylens aus Tetramethyläthylen und tertiärem Hexylchlorid bei Gegenwart von Zinkchlorid nach meinem Verfahren musste zunächst Tetrametbyläthylen bereitet werden. Dasselbe wird gegenwärtig nach drei Methoden dargestellt, erstens nach der Pawlow'schen[1]) durch Zerlegen des Jodanhydrids des Dimethylisopropylcarbinols vermittelst alkoholischer Kalilauge, zweitens nach dem Eltekow'schen[2]) Verfahren aus Trimethyläthylen und Jodmethyl bei Gegenwart von Bleioxyd und drittens nach dem A. Baeyer-Thiele'schen[3]), welches darauf beruht, dass dem aus Pinakon gewonnenen Tetramethyläthylendibromid die beiden Bromatome durch Zinkstaub in Essigsäurelösung entzogen werden.

Auf den ersten Blick schien mir die dritte Darstellungsweise die bequemste zu sein, weswegen ich auch Hrn. Levites vorschlug, das Tetramethyläthylen nach derselben zu bereiten. Levites beobachtete genau die von Thiele[4]) angegebenen Bedingungen und erhielt auch dieselbe Ausbeute an Tetramethyläthylen wie Thiele, d. h. um fast 25% weniger, als nach der Theorie zu erwarten war.

Es gelang, den Grund dieses grossen Verlustes ausfindig zu machen. Zuerst wurde angenommen, dass ein Theil des Pinakons nach der Bearbeitung mit Bromwasserstoff in letzterem gelöst zurückbleibe. Da aber der von dem ausgeschiedenen Tetramethyläthylendibromid abgehobene Bromwasserstoff einen pinakolinartigen Geruch zeigte, so lag es nahe, anzunehmen, dass der erwähnte Verlust auf eine theilweise Umwandlung des Pinakons bei der Bearbeitung mit Bromwasser-

---

[1]) Ann. Chem. 196, 124.
[2]) Ber. 14, 380. — Journ. russ. phys.-chem. Ges. 14, [1] 380.
[3]) Ber. 26, 2563; 27, 454. [4]) Das. 27, 454.

stoff in Pinakolin zurückzuführen sei. Diese Annahme wurde noch dadurch unterstützt, dass aus dem von der Bearbeitung des Pinakons zurückbleibendem Bromwasserstoff durch Uebersättigen mit Pottasche ein öliges Produkt mit einem dem Pinakolin eigenthümlichen Geruche abgeschieden wurde. Nachdem die Anwesenheit des Pinakolins in der sauren Lösung constatirt worden war, wurde letztere nochmals bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt, um das noch etwa vorhandene Pinakon vollständig in Dibromid überzuführen und als solches abzuscheiden.

Beim Sättigen der schon einmal in Arbeit gewesenen Bromwasserstoffsäure mit gasförmigem Bromwasserstoff, schieden sich, nachdem dieselbe eine Nacht gestanden hatte, Krystalle aus, deren Form von der der Dibromidkrystalle abwich, welche aber anfänglich für dasselbe gehalten wurden. Eine nähere Untersuchung zeigte jedoch, dass die so gewonnene Substanz von dem Tetramethyläthylendibromid in vielen Hinsichten sich unterscheidet.

Die Krystalle wurden, um allen Bromwasserstoff zu entfernen, zunächst so lange mit Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat bei Zusatz von Silbernitrat keine Trübung mehr zeigte, darauf zwischen Filtrirpapier getrocknet und schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Die so gereinigten Krystalle sind dem Tetramethyläthylendibromid darin ähnlich, dass sie, ebenso wie dieses, einen scharfen Geruch[1]) besitzen, in Wasser unlöslich, in gewöhnlichem und Petroläther aber leicht löslich sind.

Die Krystalle unterscheiden sich von dem Tetramethyläthylendibromid dadurch, dass sie sich aus der Petrolätherlösung in vollständig farblosen, gut ausgebildeten, gesonderten Krystallen ausscheiden, während das Dibromid zu Büscheln vereinigt auskrystallisirt, ferner, dass sie bei 72° schmelzen und zwischen 48° und 57° wieder erstarren, während der Schmelzpunkt des Tetramethyläthylendibromids in offener Röhre nach den Angaben Pawlow's[2]), Eltekow's[3]) und

---

[1]) Sollte der Geruch nicht von Spuren beigemengten Monobromids, $C_6H_{11}Br$, herrühren?

[2]) Ann. Chem. 196, 124.

[3]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1878 [1] 86.

besonders Kaschirsky's[1]) bei 170°, in zugeschmolzener Röhre nach Couturier[2]) bei 171° liegt. Die Krystalle des Tetramethyläthylenbromids verändern sich beim Aufbewahren leicht, sodass ihr Schmelzpunkt auf 140° herabgedrückt wird, während die neuen Krystalle auch bei längerer Aufbewahrung unverändert bleiben. Die Beständigkeit dieser Krystalle erreicht einen solchen Grad und ist so sehr von der des Tetramethyläthylendibromids verschieden, dass sich sogar bei der Einwirkung von Salpetersäure und Silbernitrat in den zur Carius'schen Brombestimmung hergerichteten Röhren bei gewöhnlicher Temperatur kein Bromsilber ausscheidet.

Analyse:

	Berechnet für $C_6H_{12}Br_2$:	Gefunden:
Br	65,56	61,78 %.

Da dieser Mindergehalt an Brom möglicher Weise darauf zurückgeführt werden könnte, dass diese Verbindung sich in Folge ihrer hohen Beständigkeit bei 150° nicht vollständig zerlegt, so wurde eine nochmalige Brombestimmung bei einer Temperatur von 220° ausgeführt.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}Br_2$:	Gefunden:
Br	65,56	62,65 %.

Die nähere Untersuchung dieser räthselhaften Verbindung wird selbstverständlich deren Beziehung zum Tetramethyläthylenbromid und möglicher Weise auch zum Pinakon und Pinakolin aufklären. Da aber unlängst ein Referat von M. Delacre[3]) betitelt: Ueber die Hydratisirung des Pinakolins, erschienen ist, so hielt ich es für angezeigt, die neu erhaltene krystallinische Verbindung, welche meiner Ansicht nach in gewisser Beziehung zur Umwandlung des Pinakons in Pinakolin und umgekehrt steht, zu beschreiben.

Um auf das Baeyer-Thiele'sche Verfahren zur Darstellung des Tetramethyläthylens und seines Bromides zurück-

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 13, [1] 84.
[2]) Ann. Chim. [6] 26, 433.
[3]) Compt. rend. 122, 1202.

zukommen, muss ich darauf hinweisen, dass es augenscheinlich dem Pawlow'schen nachsteht, da es uns nicht gelang; mit Hülfe desselben unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmassregeln eine gute Ausbeute zu erzielen. Gleichzeitig mit dem Tetramethyläthylen entstehen auch nicht unerhebliche Mengen von Dihexylen und dem Essigsäureäther des Dimethylisopropylcarbinols. Die Bildung letzterer Verbindungen lässt sich auch voraussehen, da das Zinkbromid während der Reaction auf das gebildete Tetramethyläthylen ganz dieselbe Wirkung ausübt wie Zinkchlorid, d. h. es tritt die von mir entdeckte Synthese ein.

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Oeles der Buccoblätter;

von

I. Kondakow.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Kaiserl. Universität Jurjew-Dorpat.)

Im vorigen Jahre hat unter meiner Leitung Herr Bjalobrzeski sich mit der Untersuchung des ätherischen Oeles der Buccoblätter beschäftigt und hat einige neue Resultate über dessen Zusammensetzung erhalten.

Das oben erwähnte ätherische Oel ist schon früher von Spica, Flückiger, Shimoyama u. A. untersucht worden. Alle diese Forscher haben aber nur den von Flückiger entdeckten und Diosphenol genannten Bestandtheil berücksichtigt. Von dem Stearopten ist nur bekannt, dass es — nach Flückiger[1]) und Shimoyama[2]) ein Aldehydo-Phenol ist. Dass diese Verbindung eine Hydroxylgruppe enthält, folgt daraus, dass sie — was für Phenole charakteristisch ist — mit Eisenchlorid eine grüne Färbung giebt, mit metallischem Natrium unter Wasserstoffentwickelung reagirt, sich in Alkalien löst und Methyl-, Aethyl- und Essigester bildet. Der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ entsprechend, enthält diese Verbindung zwei Sauerstoffatome, von welchen das eine, wie aus dem Vorhergehenden folgt, zu einer Hydroxylgruppe gehört, während das zweite, wie Shimoyama auf Grund dessen vermuthet, dass das Diosphenol Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt, sowie durch alkoholische Kalilauge, Kaliumhydroxyd und Kaliumpermanganat zur sogenannten Diolsäure oxydirt wird, eine Aldehydgruppe bildet.

Doch kann man nicht umhin, zu bemerken, dass einige Schlussfolgerungen, welche der Autor aus den angeführten Thatsachen zieht, den letzteren nicht entsprechen. Erstens hat die Diolsäure, auf verschiedenem Wege dargestellt, auch verschiedene, nicht übereinstimmende Eigenschaften, und zweitens hat sie nicht die Formel $C_{10}H_{16}O_3$, welche zu erwarten wäre,

---

1) Arch. Pharm. 1881, 224. 2) Das. 1888, 403.

wenn diese Säure von Diosphenol hergeleitet würde, sondern die Formel $C_{10}H_{18}O_3$. Abgesehen von diesen einander widersprechenden Thatsachen giebt es keinen Beweis für das Vorhandensein einer Aldehydgruppe im Diosphenol, da es Shimoyama weder gelang, Verbindungen des Diosphenols mit saurem schwefligsaurem Natrium und Ammoniak zu erhalten, noch ein Oxim darzustellen. Endlich hat Shimoyama bei der Reduction des Diosphenols mit Natriumamalgam einen sog. Diolalkohol erhalten, aber diese Verbindung besitzt nicht die Formel $C_{10}H_{18}O_2$, und ausserdem gelang es Shimoyama nicht, sie als Phenolalkohol zu charakterisiren, da die noch von ihm erhaltene Acetylverbindung nicht ausreichte.

Abgesehen von den unbestimmten Versuchen über das Verhalten des Phosphorpentachlorids, metall. Natriums und Kohlensäure, Schwefelsäure, Brom zu Diosphenol, giebt es wenig Anhaltspunkte zur Charakteristik des relativ ausführlich und besser untersuchten Stearoptens des ätherischen Oeles der Buccoblätter. Ueber die Natur des zweiten flüssigen Bestandtheils — des Elaeoptens, welches Spica Diosmelaeopten genannt hat — ist bis jetzt fast nichts Positives bekannt. Die darauf bezüglichen Angaben stützen sich nur auf Vermuthungen.

Nach Flückiger[1]) z. B. siedet dieser Bestandtheil höher als 205° und sein grösster Theil destillirt bei 205°—210°, seine Formel soll $C_{10}H_{18}O$ sein und es soll ein Isomeres des Borneols darstellen. So stand im Allgemeinen die Frage über das ätherische Oel, bis es in meinem Laboratorium einer neuen Untersuchung unterworfen wurde.

Experimenteller Theil.

Das zu unseren Versuchen verwendete Oel wurde theils von Schimmel u. Co. bezogen, theils von H. Bjalobrzeski selbst aus den Blättern von Borosma betulina und B. serratifolia dargestellt. Zu diesem Zwecke wurden die zerkleinerten Blätter mehrmals mit Petroläther ausgezogen. Aus diesem Auszuge wurde der Petroläther durch Destillation entfernt, und der aus ätherischem Oel und harzigen Substanzen bestehende Rückstand bei einem Drucke von 14 Mm. der Destil-

[1]) Arch. Pharm. 205, 183; 218, 221.

lation unterworfen, wobei der zwischen 80° und 190° übergehende Theil abgetrennt und durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt wurde. Das auf diese Weise erhaltene Oel hat einen würzigen, pfeffermünzartigen Geruch und eine schwach gelbliche Färbung, welche sich beim längeren Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren nicht verändert. Das von Schimmel u. Co. bezogene Oel war bedeutend dunkler gefärbt. Die übrigen Eigenschaften der beiden Präparate stimmen mit den von den oben genannten Forschern beobachteten überein. Zur Isolirung des sog. Diosphenols bearbeitete Flückiger, wie bekannt, das ätherische Oel mit wässrigen Aetzalkalilösungen. Der von letzteren gelöste Theil schied beim Bearbeiten mit Säuren das Diosphenol aus. Aber schon früher hatte derselbe Forscher[1]) bemerkt, dass das Diosphenol schon bei Einwirkung von Winterkälte aus dem ätherischen Oel sich ausscheidet.

Jedoch gelang es unter Anwendung beider Methoden den Experimentirenden nicht, das Stearopten vollständig vom Elaeopten zu trennen, da der flüssige Rückstand noch die Eigenschaft besitzt, durch alkoholische Eisenchloridlösung grün gefärbt zu werden, welche Eigenschaft, wie später nachgewiesen werden wird, ausschliesslich dem Stearopten zukommt. Das Abscheiden des Diosphenols durch Aetzalkalien ist auch deswegen nicht rationell, weil dasselbe, seiner Aldehydnatur entsprechend, durch letztere leicht verändert werden könnte, ebenso konnten Alkalien event. auch dem Elaeopten gegenüber sich nicht indifferent verhalten. In Anbetracht des eben Gesagten wurde das Diosphenol auf folgende Weise dargestellt: Das Oel wurde auf —20° abgekühlt und der flüssige vom auskrystallisirten Theil unter der Luftpumpe bei — 20° abgesogen. Der flüssige Theil, welcher bei einer nochmaligen Abkühlung keine Krystalle abschied, wurde bei einem Druck von 15 Mm. der fractionirten Destillation unterworfen, wobei folgende Fractionen: 1. 70°—90°, 2. 90°—100°, 3. 100°—115°, 4. 115°—120°, 5. 120°—125° und ein geringer harziger Rückstand erhalten wurden. Bei der Destillation des vom Stearopten nicht befreiten Oeles wurden genau dieselben Fractionen erzielt, nur mit dem Unterschied, dass die beiden letzten in bedeutend grösserem Maasse

1) Arch. Pharm. 1874, 183.

erhalten wurden. Von diesen Fractionen verwandelt sich die fünfte fast vollständig in eine Krystallmasse, während die vierte nur bei Anwendung von Kälte erstarrt. Durch Abgiessen und wiederholtes Abpressen zwischen Filtrirpapier wurde schliesslich der feste Theil von dem flüssigen so vollständig abgetrennt, dass bei der fractionirten Destillation des letzteren keine Fractionen, welche durch Einwirkung von Kälte erstarren, erhalten wurden.

Auf diese Weise wurde das Oel in einen flüssigen, zwischen 70°—115° siedenden und einen festen, krystallinischen Bestandtheil — das Diosphenol — zerlegt. Der feste, gut abgepresste und aus Alkohol umkrystallisirte Theil stellt gut ausgebildete Krystalle mit schwachem thymolartigem Geruch dar. Noch schneller lässt sich das Diosphenol, wie es Flückiger gethan hat, durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether (1:5) reinigen. Doch ist letztere Methode nicht ganz bequem, da die so erhaltenen Krystalle schlecht ausgebildet sind und einen starken Geruch besitzen. Der Schmelzpunkt der Diosphenolkrystalle liegt bei 82°. Das Diosphenol siedet bei einem Druck von 14 Mm. und einer Temperatur von 112° unzersetzt; bei einem Druck von 755 Mm. und einer Temperatur von 232° aber unter theilweiser Zersetzung. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Wasser. Seine Lösung in Alkohol wird durch einen Tropfen Fe_2Cl_6-Lösung intensiv grün gefärbt. Eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wird durch alkoholische Diosphenollösung rosa gefärbt. Ammoniakalische Silbernitratlösung und feuchtes Silberoxyd werden durch Diosphenol unter Abscheidung eines Silberspiegels reducirt. Zur weiteren Dokumentirung des Aldehydcharakters des Diosphenols wurden aus letzterem ein Hydrazon und ein Oxim dargestellt, welche bis jetzt noch nicht bekannt waren.

Hydrazon des Diosphenols.

Das Hydrazon des Diosphenols bildete sich beim Erwärmen desselben mit essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade als ölige, stark gefärbte Substanz und wurde nach Entfernen des überschüssigen Phenylhydrazins und Umkrystallisiren aus Petroläther in zarten, gelblichen, bei gewöhnlicher Temperatur leicht zerfliesslichen Krystallen erhalten. Obgleich diese Substanz

bei niederer Temperatur krystallinisch erstarrt, gelang es doch nicht, dieselbe vollständig rein und für die Analyse tauglich darzustellen. Dass diese Substanz aber unzweifelhaft als das Hydrazon des Diosphenols zu betrachten ist, erhellt daraus, dass dieselbe beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure in Diosphenol und salzsaures Phenylhydrazin zerfällt.

Oxim des Diosphenols.

Zur Darstellung des Oxims, welches zu erhalten Shimoyama nicht gelungen ist, wurden 10,0 Thle. des Diosphenols in 10 Thln. Alkohol gelöst und zu dieser Lösung allmählich 20,0 Thle. einer gesättigten Sodalösung zugesetzt, wobei eine reichliche Kohlensäureausscheidung stattfand. Nach 24stündigem Stehen wurde diese Mischung 10 Stunden lang auf dem Wasserbade bei Siedetemperatur gehalten, wobei dieselbe farblos und gleichmässig blieb. Nach Entfernung des Alkohols theilte sich die Substanz in 2 Schichten, von welchen die obere mit Aether ausgezogen wurde. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dicke Masse, welche späterhin fast vollständig krystallinisch erstarrte. Der flüssige Antheil war so gering, dass er zu einer genaueren Untersuchung nicht ausreichte. Der feste Bestandtheil stellt sechseckige, tafelförmige, zu Büscheln vereinigte, bei 156° zu einer dunkeln Flüssigkeit schmelzende, in Alkohol und Aether lösliche Krystalle dar.

Die N_2-Bestimmung in diesem Oxime nach Dumas ergab folgende Resultate.

Analyse:

	Berechnet für $C_9H_{14}\langle{}^{CH=NOH}_{OH}$:	Gefunden: 1.	2.
N_2	7,48	7,55	7,48 %.

Bei der Reduction des Diosphenols in wässriger Aetherlösung vermittelst Natrium, sowie auch bei Bearbeitung desselben mit alkoholischer Lösung von KOH wurden dieselben Substanzen wie von Shimoyama erhalten. Das Diosphenol wird als Aldehyd durch feuchtes Ag_2O zu einer Säure oxydirt, welche sich von der von Shimoyama dargestellten sogenannten Diolsäure dadurch unterschied, dass sie erstens unfähig ist, zu

krystallisiren und zweitens kein Krystallwasser enthält, auch sind ihre Salze amorph.

Elaeopten.

Wenden wir uns dem flüssigen, von Diosphenol befreiten Bestandtheile des ätherischen Buccoöls zu. Ueber die chemische Natur desselben sind, wie oben bemerkt, von Flückiger und Spica Vermuthnngen angestellt worden, aber, wie schon der unbeständige Siedepunkt beweist, ist dieses Elaeopten nicht als einheitliche Substanz zu betrachten. Vor allen Dingen findet sich auch in ihm Diosphenol, was durch die Eisenchloridreaction bewiesen wird. Zur vollständigen Entfernung desselben wurde das Eläopten mit feuchtem Silberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur so lange bearbeitet, bis letzteres nicht mehr reducirt wurde und Eisenchlorid keine Färbung mehr hervorrief. Das von Diosphenol befreite Oel zerfiel bei der Destillation bei einem Druck von 757 Mm. hauptsächlich in 2 Fractionen: 1. 174°—180°, 2. 207°—209° und einem unwesentlichen zwischen 180°—207° siedenden Antheil. Da dieser flüssige Bestandtheil weder bei gewöhnlicher Temperatur mit metallischen Natrium oder mit Phosphorpentachlorid, noch beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid und Benzoylchlorid reagirt, so sind die Vermuthungen von Flückiger und Spica über die alkoholische, dem Borneol isomere Natur desselben unrichtig, während die Unfähigkeit des Elaeoptens, mit feuchtem Silberoxyd und fuchsin-schwefliger Säure zu reagiren, gegen den Aldehydcharakter spricht. Da aber die Vorproben mit der intermediären Fraction bewiesen haben, dass ein Theil desselben mit Hydroxylamin reagirt, so ist anzunehmen, dass in demselben ein ketonartiger Körper vorhanden sei, was durch spätere Untersuchungen bestätigt wurde.

Untersuchung der Fraction des Elaeoptens vom Siedep. 207°—209° bei 757 Mm. und 97°—99° bei 20 Mm. Druck.

Diese an der Luft sich nicht verändernde Fraction stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit von bitterlich-kühlendem Geschmack und angenehmem Geruch dar, deren spec. Gew. geringer ist als das des Wassers und die sich leicht in

organischen Lösungsmitteln auflöst. Sie reagirt ähnlich einigen hydroaromatischen[1]) und auch aliphatischen Ketonen[2]) mit metallischem Natrium, wobei sie einen mentholartigen Geruch annimmt, ebenso bildet sie auch mit Phosphorpentachlorid beim Erwärmen ein Chlor enthaltendes Produkt, welches etwa bei 212° siedet. Diese Fraction entfärbt Permanganatlösung und reagirt mit Br_2 ähnlich einem Paraffinderivat, wovon noch später die Rede sein wird.

Die Bestimmung des spec. Gew. dieser Substanz ergab:

1. Gewicht derselben bei 0° = 2,7394,
2. " " " 18,5° = 2,6906.

Gewicht desselben Vol. Wassers bei 0° = 2,9953, bei 18,5 = 2,9915.

Woraus folgt: $d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0,9145$ und $d\frac{18,5^\circ}{18,5^\circ} = 0,8994$.

Die Dampfdichte, bestimmt nach V. Meyer, gab Folgendes: 5,27 und 5,19; berechnet für $C_{10}H_{18}O$: 5,35.

Die Elementaranalyse ergab Folgendes:

0,0985 Grm. Substanz gaben 0,2804 Grm. CO_2 u. 0,1060 Grm. H_2O.

Erhalten: 77,68 % C u. 11,96 % H. Berechnet für $C_{10}H_{18}O$: 77,92 % C u. 11,68 % H.

Die Bestimmung des Drehungsvermögens mit dem Laurent'schen Apparat bei 18,5° gab $x = -5,51°$ und $x_D = -6,12°$.

Oxim.

Die Darstellung dieser Verbindung geschah auf folgende Weise: 10 Grm. Substanz wurden mit 90 Grm. Alkohol verdünnt welcher Lösung 20 Grm. einer conc. wässrigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und die erforderliche Sodalösung hinzugesetzt wurde, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Nach 24stündigem Stehen wurde die Mischung 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Der nach dem Entfernen des Alkohols restirende Rückstand wurde in Aether gelöst und letzterer abdestillirt, wobei eine ölige Substanz zurückblieb. Dieselbe siedet bei 20 Mm. Druck zwischen 140°—143°, bei 12 Mm. Druck zwischen 130°—133°. Dieses Oxim ist eine syrupdicke, beim Stehen grün werdende Flüssigkeit, mit charak-

[1]) E. Beckmann u. G. Schliebs, Ann. Chem. 289, 71.

[2]) Butlerow, Memoires l'acad. Imp. de Science de St. Petersbourg [7] 23, 3, 29.

teristischem Oximgeruch, in Alkohol, Aether, Säuren und Alkalien löslich, in Wasser unlöslich.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

Gewicht der Substanz bei 0° = 2,9245; bei 18,5° = 2,8802.

" desselben Vol.-H_2O bei 0° = 2,9953; bei 18,5° = 2,9915.

Woraus folgt: $d\frac{0°}{0°} = 0,9763$; $d\frac{18,5°}{18,5°} = 0,9627$.

Die N_2-Bestimmung nach Dumas ergab:

1. 0,1222 Grm. Substanz gaben 8,8 Ccm. N_2 bei 17° u. bei 766 Mm. Druck.

2. 0,1098 Grm. Substanz gaben 7,7 Ccm. N_2 bei 16° u. bei 769 Mm. Druck.

Die H_2- und C-Bestimmung ergab:

3. 0,2160 Grm. Substanz gaben 0,5621 Grm. CO_2 u. 0,2200 Grm. H_2O.

4. 0,2326 Grm. Substanz gaben 0,6043 Grm. CO_2 u. 0,2363 Grm. H_2O.

5. 0,1272 Grm. Substanz gaben 0,3310 Grm. CO_2 u. 0,1300 Grm. H_2O.

	Berechnet für	Gefunden:				
	$C_{10}H_{18}NOH$	1.	2.	3.	4.	5.
N	8,32	8,35	8,05 %	—	—	—
C	70,96	—	—	70,9	70,85	70,91 %
H	11,26	—	—	11,34	11,31	11,63 ".

Die Bestimmung des Drehungsvermögens einer alkoholischen Lösung (1 : 10) dieser Substanz mit dem Laurent'schen Apparat bei 24° ergab:

$\alpha = + 1,03°$; $d = 0,8056$; $\alpha_D = + 12,7°$.

Verhalten der bei 207°—209° siedenden Substanz zu Brom.

Bei Zusatz von 3,114 Grm. Brom zu der in Petroläther gelösten Substanz nimmt sie zunächst Bromfarbe an und entfärbt sich nach einiger Zeit. Bei nochmaligem Zusatz von 3,03 Grm. Brom verschwindet die Farbe des letzteren nicht. Das Bromirungsprodukt wurde mit Sodalösung ausgewaschen; nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verblieb dasselbe als ölige, erstickend riechende Flüssigkeit.

Eine Brombestimmung nach Carius ergab folgendes:

0,5415 Grm. Substanz gaben 0,7710 Grm. AgBr oder 60,59 % Br.

Berechnet für $C_{10}H_{17}BrOBr_2$: 61,05 %.

Diese Verbindung zersetzt sich an der Luft unter Bromwasserstoffausscheidung und ist überhaupt in ihrem Verhalten einigen hydroaromatischen Bromketonen und besonders dem

Links-Menthon sehr ähnlich.[1]) Vorliegende Untersuchung musste sich nur darauf beschränken, die Bestandtheile des ätherischen Oels der Buccoblätter zu isoliren, ohne sich mit der Frage über das Verhalten des genannten Ketons (augenscheinlich Menthons) zu Rechts- und Links-Menthon und über die Fähigkeit seines Oxims, sich durch physikalische Einwirkungen oder durch Einwirkung verschiedener chemischer Verbindungen dem von Beckmann[2]) untersuchten Menthon analog zu invertiren, zu beschäftigen.[3]) Zur Erläuterung erwähnter Fragen sind schon weitere Untersuchungen angestellt.

Untersuchung der zwischen 174°—180° siedenden Fraction des ätherischen Oels.

Bevor ich zur Untersuchung übergehe, möchte ich darauf hinweisen, dass diese Substanz durch Bearbeiten mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in alkoholischer Lösung von Spuren des obengenannten Ketons befreit worden war. Durch diese Bearbeitung wurde der Siedepunkt der Substanz auf 174°—176° bei 762 Mm. und 65°—67° bei 14 Mm. herabgedrückt. Dasselbe Produkt erhält man auch bei einer analogen Bearbeitung der intermediären, zwischen 180°—207° siedenden Fraction. Diese von fremden Beimengungen befreite Fraction bildet eine leichtbewegliche, pinenartig riechende, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche Flüssigkeit. Sie reagirt energisch mit Brom und entfärbt eine 1 procent. Permanganatlösung, wobei ein pfefferminzartiger Geruch auftritt.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab folgendes:

Gewicht der Substanz bei 0° 2,6384; bei 18,5 = 2,5869.

„ desselben Vol.-H_2O bei 0° 2,9953; bei 18,5 = 2,9915.

Woraus folgt: $d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0,8802$; $d\frac{18,5^\circ}{18,5^\circ} = 0,8648$.

Die Dampfdichtebestimmung ergab: 4,78 u. 4,68. Berechnet für $C_{10}H_{16}$: 4,78.

---

[1]) Mehrländer, Beiträge zur Kenntniss des Menthols, 1887; E. Beckmann, Ann. Chem. 289, 376.

[2]) Eine derartige Inversion dieses Ketons konnte eventuell bei verschiedenen Operationen eintreten, sodass seine Eigenschaften dadurch verändert werden konnten.

[3]) Ann. Chem. 250, 322; 262, 1; 289, 367; Ber. 29, 418.

Die Elementaranalyse dieser Substanz ergab folgendes:

1. 0,1232 Grm. Substanz gaben 0,3936 Grm. CO_2 u. 0,1426 Grm. H_2O.
2. 0,2421 Grm. Substanz gaben 0,7729 Grm. CO_2 u. 0,3026 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}$:	Gefunden: 1.	2.
C	86,96	87,13	87,07 %
H	13,04	12,86	12,94 „ .

Die Bestimmung des Drehungsvermögens mit dem Laurent'schen Apparat bei 18,5° ergab:

$$x = +52{,}12; \quad x_D = +60{,}20.$$

Aus dem Obigen folgt, dass dieser Theil des ätherischen Oels aus hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen besteht. Auf eine nähere Untersuchung desselben konnte hier nicht eingegangen werden, da es nur in sehr geringer Menge im Ausgangsmaterial sich vorfand.

Wir kommen zu dem Schluss, dass das Stearopten des untersuchten Oels als ein Phenolaldehyd zu betrachten ist, während im Elaeopten zwei Substanzen enthalten sind, von denen die eine an Menthon erinnerndes Keton darstellt, die andere aber den Charakter eines hydroaromatischen Kohlenwasserstoffs trägt. Unsere weiteren Untersuchungen sind darauf gerichtet, die chemische Natur der Bestandtheile des ätherischen Oels und somit ihre Constitution zu erforschen.

Zur Frage über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe;

von

I. Kondakow.

(Erste Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Kaiserl. Universität zu Jurjew-Dorpat.)

Eine besondere Eigenthümlichkeit der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, speciell einiger derselben, zeigt sich in der Eigenschaft, sich zu condensiren und in Alkylene von höherem Kohlenstoffgehalt überzugehen.

Dieser Uebergang stellt eine von den synthetischen Reactionen vor, welche sich leicht schon bei schwachen Einflüssen vollziehen und in vielen Fällen einen katalytischen Charakter zeigen. Ungeachtet dessen, dass diese bemerkenswerthe Reaction schon lange die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich gelenkt hat, ist es doch bis hierher nicht möglich gewesen, ihren Verlauf für genügend aufgeklärt zu erachten, selbst nicht nach den Versuchen von Berthelot, Schneider, Walz, Butlerow und einiger seiner Schüler.

Die Gesammtheit der vorhandenen Daten über die Polymerisation der Olefine zeigt, dass dieselbe durch verschiedene Bedingungen und durch Einfluss verschiedener chemischer Verbindungen, als Fluorbor-, Schwefelsäure, Chlorzink und anderer ähnlicher, sich vorzugsweise leicht mit Wasser vereinigender Reagentien, hervorgerufen wird.

Die Rolle dieser Substanzen jedoch im Reactionscyklus, sowie die Structur der meisten hierbei erhaltenen Poly-Olefine und auch das Molekulargewicht vieler von diesen sind entweder vollständig unaufgeklärt, oder aber zu diesem Zwecke blos einige Versuche unternommen worden.

So ist z. B. bis jetzt mit Gewissheit nicht nachgewiesen, ob und wie weit reines Aethylen polymerisationsfähig ist. Dasselbe lässt sich auch vom Propylen sagen. Die Polymerisationsfähigkeit des Isobutylens allein und auch nur unter Einfluss von Schwefelsäure ist mit Gewissheit festgestellt durch die werthvollen Arbeiten von Butlerow. Durch diese Untersuchungen wurde unter Anderem die Structur des Isodibutylens und Isotributylens nachgewiesen.

Zu den weiteren Homologen des Aethylens übergehend, sehen wir, dass nur die Polymerisation eines Amylens und dreier Hexylene theilweise berührt worden sind.

Was den Mechanismus der Polymerisation anbetrifft, so ist diese Frage fast ganz offen, da für die jetzt existirenden hypothetischen Vorstellungen theilweise gar keine bestätigenden Thatsachen vorhanden sind; wo sie aber existiren, werden sie von verschiedenen Autoren verschieden ausgelegt.

Die erste Hypothese, die zur Erklärung der Polymerisation der Olefine aufgestellt wurde (eigentlich die Umwandlung des Amylens in Diamylen unter Einwirkung von Schwefelsäure),

ist Berthelot[1]) zuzuschreiben. Seiner Anschauung gemäss bildet sich Diamylen aus Amylen durch Einwirkung von Schwefelsäure, und zwar in der Weise, dass das Amylen sich mit Schwefelsäure zu Amylschwefelsäure verbindet, die mit einem anderen Molekül des Amylens reagirend die Schwefelsäure wieder abspaltet. Erst nachdem Butlerow ausführlich die Polymerisation des Isobutylens in Isodibutylen untersucht hatte und die Uebergangsphasen solcher Umwandlung nicht nachweisen konnte, so benutzte er die früher genannte Erklärung von Berthelot, allerdings mit dem Unterschiede, dass er sich bemühte, sie durch Thatsachen zu bestätigen.

Zu diesem Zwecke wurden in seinem Laboratorium von Lermontow[2]) Versuche zur Darstellung von Isodibutylen aus Isobutylen und tertiärem Butyljodid in Gegenwart von Basen, wie Magnesium-, Calcium-, Zinkoxyd und dergleichen, angestellt.

Hierbei wurde vermuthet, dass ein Atom Jod aus dem tertiären Butyljodid und ein Atom Wasserstoff aus dem Isobutylen sich in Form von Jodwasserstoff ausscheiden, welch letzterer sich mit den Basen vereinigt; die Kohlenwasserstoffreste würden sich hierbei zu Isodibutylen vereinigen. Jedoch schon vor den Arbeiten Lermontow's waren durch Eltekow[3]), welcher aus Trimethyläthylen und Jodmethyl bei Gegenwart von Bleioxyd Hexylen und Heptylen erhielt, Thatsachen ermittelt, welche die oben angeführte Voraussetzung bekräftigen.

Nach einer anderen Vorstellung Butlerow's[4]), welche jedoch vom Autor selbst schon als weniger wahrscheinlich wie die erstere bezeichnet wird, verläuft die Polymerisation des Isobutylens zu Isodibutylen derart, dass sich anfangs aus dem tertiären Butylalkohol durch den Einfluss der Schwefelsäure tertiärer Butyläther bildet, welcher, durch Gegenwart der Schwefelsäure Wasser verlierend, in Isodibutylen übergeht.

Derart stellten sich Berthelot und Butlerow den Verlauf der Polymerisation der Olefine durch Einwirkung von Schwefelsäure in Form einer wechselseitigen Zersetzung vor,

---

[1]) M. Berthelot, die chemische Synthese S. 84, Leipzig 1877. Synthèse chimique S. 79.

[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1878 [1] 238.

[3]) Das. S. 86. [4]) Das. 1877. S. 38.

eine Anschauung, die nicht nur bei den Schülern Butlerow's, sondern, wie wohl behauptet werden kann, allgemein geworden ist (sie findet sich auch in fast allen Lehrbüchern).

Es existirt jedoch noch eine, allerdings wenig bekannte und durch keine Beweise bis jetzt begründete, von Lwow gegebene Erklärung der Polymerisation der Olefine.

Nach seiner Erläuterung zerfällt die erwähnte Reaction in zwei Phasen: In der ersten wird z. B. zu Isobutylen tertiäres Butyljodid addirt und liefert sogar in Gegenwart von Metalloxyden Octyljodid ($C_4H_8 + C_4H_9J = C_8H_{17}J$), welches in der zweiten Phase in Isodibutylen und Jodwasserstoff zerfällt. Zuerst wurde diese Erklärung, wie ersichtlich, im Jahre 1883 vorgebracht: es hat sich jedoch in der Literatur nichts Genaueres darüber erhalten, in welcher Form sie ausgesprochen worden ist. Ein nochmaliger Hinweis auf diese Anschauung in ausführlicherer Fassung findet sich im Jahre 1884[1]); gleichzeitig führt der Autor an, dass seine Versuche, die Hypothese durch Thatsachen zu begründen, ihn zu keinem genügenden Resultate geführt haben, indem es ihm nicht gelungen sei, die vorausgesetzten Zwischenprodukte nachzuweisen.

Ungeachtet dessen sieht jedoch Lwow eine Bestätigung seiner Anschauung über die Polymerisation der Olefine in den Resultaten der obengenannten Versuche Eltekow's, nach der eben die Bildung von Heptylen, $CH_2 = C\begin{matrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown C(CH_3)_3 \end{matrix}$, aus Trimethyläthylen und Jodmethyl bei Gegenwart von Bleioxyd (Glätte) sich mit der Anschauung Berthelot's nicht vereinigen, nach Lwow aber voraussehen lässt.

Nachdem nun aber Eltekow selbst in dem zu den Versuchen benutzten Trimethyläthylen asymmetrisches Methyläthyläthylen nachwies, verlor die Erklärung Lwow's selbstverständlich jede Bedeutung. Es ergiebt ausserdem eine Durchsicht der Arbeiten Eltekow's, wie auch eine Wiederholung seiner Versuche, welche in meinem Laboratorium durch Herrn Wachs ausgeführt wurden, thatsächlich keine bestimmten Beweise, die ausschliesslich nach Lwow, andererseits nach dem Schema Berthelot-Butlerow's sich nicht erklären

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1884, 462—463.

liessen. Aus diesem Grunde erwähnen Lwow's Schema weder Beilstein[1]), noch Elbs[2]), noch andere Forscher, sich stets auf die Erklärung Butlerow's stützend, welche eigentlich Berthelot zukommt.

Auf diesem Standpunkte befand sich die Frage über die Polymerisation der Olefine bis zum Jahre 1891, wo von mir Synthesen in der Fettreihe durch Einwirkung von Chlorzink entdeckt wurden.

Nach der Aufklärung ihres successiven Verlaufs unternahm ich Versuche über Polymerisation der Olefine und erhielt synthetisch Dibutylen, Tributylen, Diamylen und andere polymerisirte Olefine.

Die Grundfolgerungen aus diesen Versuchen wurden von mir schon veröffentlicht in den französischen Memoiren[3]), wie auch in meiner Dissertation.[4])

Einen Theil des Thatsachenmaterials habe ich jedoch in der letzten Zeit gesammelt, und bildet selbiges den Inhalt des Nachstehenden.

Die Synthese des Dibutylens und Diamylens wurde von mir zuerst folgendermaassen ausgeführt: Um zu den Doppelverbindungen des Isobutylens, Trimethyläthylens und asymmetrischen Methyläthyläthylens mit Chlorzink zu gelangen, musste ich diese Kohlenwasserstoffe mit einer kleinen Menge des angeführten Salzes in Glasröhren einschmelzen und mehr oder weniger lange Zeit bei Zimmertemperatur sich überlassen. Die Einwirkungsdauer erstreckte sich derart, bei einigen Versuchen auf Tage, bei anderen auf Wochen und Monate, ja selbst bei einigen auf 1—2 Jahre.

Unter diesen Bedingungen wurde ein Theil des Kohlenwasserstoffs zur Bildung der krystallinischen Doppelverbindungen verbraucht, während ein anderer Theil flüssig blieb. Der flüssige Theil wurde von dem krystallinischen getrennt untersucht. Nach Entfernung etwa gelöster Verbindungen durch Auswaschen liess sich in diesem flüssigen Theil stets bei

---

[1]) Handb. d. organ. Chem., 2. Aufl. S. 140.
[2]) Die synth. Darstellungsmethoden d. Kohlenstoffverb. 1, 282.
[3]) Bull. [3] 7, 576.
[4]) „Ueber die Synthesen vermittelst von Zinkchlorid“, 1894.

Isobutylen, Dibutylen und tertiäres Butylchlorid, bei Trimethyläthylen, Diamylen und tertiäres Amylchlorid nachweisen.

Das Vorhandensein von tertiärem Butyl- und Amylchlorid brachte mich denn auf den Gedanken, dass selbige bei der Bildung des Dibutylens und Diamylens von Bedeutung seien — welche Voraussetzung durch die späteren Versuche vollständig bestätigt wurde.

Synthese des Octylens.

Zur Erlangung dieses Kohlenwasserstoffs waren erforderlich Isobutylen und tertiäres Butylchlorid. Ersteres wurde durch Zerlegen von Isobutyljodid mit alkoholischem Kali nach der von Butlerow[1]) gegebenen Vorschrift erhalten, das tertiäre Butylchlorid durch Vereinigung von Isobutylen mit bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren. Der Siedepunkt des Chlorids lag bei 51°.

Die Synthese selbst wurde immer derart ausgeführt, dass in eine weite, an einem Ende zugeschmolzene Röhre fein zerriebenes Chlorzink gebracht wurde, hierbei auf je 10 Grm. Kohlenwasserstoff 1 Grm. Chlorzink berechnet. Nach Verengerung der Röhre wurde hier eine zweite dünne Gasleitungsröhre zur Einführung des Isobutylens eingeführt. In die derart vorbereitete Röhre wurde nun eine gewogene Menge sorgfältig getrockneten tertiären Butylchlorids eingetragen, dann wurde sie umgeben mit einer Kältemischung (aus Schnee und Chlornatrium), und danach getrocknetes Isobutylen, in einer Gewichtsmenge entsprechend der Gleichung: $C_4H_8 + C_4H_9Cl$, eingeleitet.

Nach dem Zuschmelzen wurde die Röhre bei Zimmertemperatur in horizontaler Lage unter zeitweiligem Umschütteln aufbewahrt.

Die Einwirkung begann, sowie die Röhre Zimmertemperatur angenommen hatte, und der Verlauf der Reaction konnte leicht an der Volumenabnahme des in die Röhre eingeschmolzenen Gemisches beobachtet werden. Es liess sich hierbei feststellen, dass die Reactionsdauer bedeutend beeinflusst wurde durch die Menge des zur Reaction verwandten Chlorzinks; und zwar derart, dass bei dem oben angeführten Verhältnisse

[1]) Ann. Chem. 144, 19.

(1 Thl. Chlorzink auf 10 Thle. Kohlenwasserstoff) die Einwirkung verhältnissmässig langsam verlief, ohne dass beim Schütteln merklich Wärme frei wurde. Bei Anwendung von mehr Chlorzink jedoch war die Reaction in einigen Minuten beendet und verlief unter so starker Temperatursteigerung, dass es nicht möglich war, die Röhre in der Hand zu halten. In letzterem Falle bildet sich stets neben Dibutylen noch viel Tributylen und selbst Tetrabutylen, während im ersten Falle erhalten werden tertiäres Butylchlorid, Dibutylen, Octylchlorid und eine geringe Menge Tributylen. Falls bei Abschluss der Reaction noch eine grössere Menge von Isobutylen vorhanden war, was bei Oeffnung der Röhre leicht erkennbar, so ist es zweckmässig, die Röhre von Neuem zu verschmelzen und die Reaction nach Möglichkeit zu Ende zu führen; es kann aber auch der Rest des Isobutylens im Gasometer gesammelt werden. Zwecks Untersuchung der Reactionsprodukte wurde der vom Isobutylen befreite Inhalt in kaltes, mit Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen und derart alles Zink durch Auswaschen entfernt werden. Hiernach wurden die Reactionsprodukte über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, das Butylchlorid durch Destillation im Wasserbade von 80° entfernt und der Rest im luftverdünnten Raume bei 21 Mm. Barometerstand fractionirt. Ich erhielt folgende Fractionen: 1. 30°—48°; 2. 48°—54°; 3. 54°—76°. Alle diese Fractionen enthalten gewöhnlich Chlor. In der ersten waren 5,6 %, in der zweiten 16,7 % und in der dritten 4,41 % enthalten.

In Berücksichtigung der Unmöglichkeit, durch Fractioniren die Chlorprodukte vollständig zu trennen, bearbeitete ich sämmtliche oben angeführte Fractionen bei gewöhnlicher Temperatur in zugeschmolzenen Röhren (um den Einfluss des (Luft-)Sauerstoffs zu vermeiden) mit feuchtem Silberoxyd. Es wurden hierbei chlorfreie Produkte erhalten, welche durch Behandeln mit grossen Mengen Wasser in einen in Wasser löslichen und einen unlöslichen Theil zerlegt wurden.

Untersuchung des in Wasser unlöslichen Theiles.

Der in Wasser unlösliche Theil gab nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium und Fractioniren über me-

tallischem Natrium zwei Fractionen, die eine siedend zwischen 101°—101,7°, die zweite 177°—178°, neben einem unbedeutenden, zwischen 101,7°—177° übergehenden Theile. Schon dem Siedepunkte der ersten Fraction nach lässt sich dieselbe als reines Dibutylen (Octylen) betrachten, was auch durch die weiteren Versuche bestätigt wird.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d\frac{0^{\circ}}{0^{\circ}} = 0{,}7326\,; \quad d\frac{21^{\circ}}{21^{\circ}} = 0{,}7158.$$

Die Dampfdichte, nach V. Meyer ermittelt, ergab:

3,92 und 3,89; für C_8H_{16} berechnet: 3,88.

Zur Charakteristik des erhaltenen Kohlenwasserstoffs und zum Vergleich desselben mit dem Isodibutylen nach Butlerow wurden aus beiden Kohlenwasserstoffen Additionsprodukte mit Halogenwasserstoffsäuren dargestellt. Da selbige auch vom Isodibutylen bis jetzt entweder noch gar nicht, oder nur unrein erhalten worden sind, so wurden sie in meinem Laboratorium von Hrn. Schindelmeiser bereitet und untersucht. Beim Vergleich erwiesen sich die aus beiden Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produkte als vollkommen identisch.

Octyl-(Isodibutol-)Chlorid.

Zur Bereitung der Chlorwasserstoffverbindung diente rauchende, bei —20° gesättigte Chlorwasserstoffsäure. Das Isodibutylen wurde mit einer derartigen Säure in Röhren eingeschmolzen und im Wasserbade 6 Stunden lang erwärmt; zeigte sich nach dem Oeffnen der Röhren noch freies Isodibutylen, so wurde diese Operation wiederholt, bis es vollständig in Isodibutolchlorid übergegangen war.

Das zur Erhaltung vorstehenden, wie auch der weiteren Produkte dienende Isodibutylen wurde aus Trimethylcarbinol nach der von Butlerow[1]) gegebenen Vorschrift erhalten und zeigte bei 0° das spec. Gew. 0,7360; Siedep. 102,5°.

Das erhaltene Chlorür bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem allgemeinen, den Chloranhydriden tertiärer Alkohole eigenthümlichen Geruche. Unter einem Drucke von 13 Mm. siedet es bei 40° ohne jede Zersetzung.

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1877 [1], 38.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Drucke entwickelt sich jedoch reichlich Chlorwasserstoff.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}8891\,;\quad d\frac{18^\circ}{18^\circ} = 0{,}8756.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{17}Cl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	23,90	23,83	23,85 %
C	64,65	64,45	64,49 „
H	11,45	11,35	11,34 „.

Das erhaltene Chlorür ist so weit beständig, dass es sich beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren im Laufe von 3 Monaten nicht zersetzt hatte.

Octyl-(Isodibutol-)Bromid.

Selbige Verbindung wurde ganz entsprechend dem Chlorid erhalten. In ihren Eigenschaften vollständig den Bromanhydriden tertiärer Alkohole entsprechend, siedet sie unter einem Druck von 18 Mm. bei 62° und stellt eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit vor. Bei der Aufbewahrung in zugeschmolzenen Röhren verändert sie sich nicht.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1{,}0634;\quad d\frac{18^\circ}{18^\circ} = 1{,}0471.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{17}Br$:	Gefunden: 1.	2.
Br	41,45	40,91	40,60 %
C	49,74	49,51	49,53 „
H	8,81	8,62	8,53 „.

Octyl-(Isodibutol-)Jodid.

Dasselbe wurde nach zweifacher Methode dargestellt, entweder durch Erwärmen von Isodibutylen in zugeschmolzenen Röhren bei 100°, wobei dasselbe bei 0° vorsichtig mit gasförmigem Jodwasserstoff gesättigt war, oder aber durch Erwärmen des Isodibutylens bei 100° mit bei —20° gesättigter Jodwasserstoffsäure. In beiden Fällen wurde immer eine niedrig siedende, aus zurückgebliebenem Isodibutylen bestehende Fraction er-

halten, welche jedoch durch mehrfaches Behandeln in obiger Weise schliesslich vollkommen ins Jodür übergeführt werden konnte. Das so erhaltene Isòdibutoljodid siedet unter einem Drucke von 15 Mm. bei 108°—109° und bildet eine vollständig farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei längerem Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren Färbung annimmt, ähnlich allen Jodiden.

Die Bestimmung des spec. Gew. ergab:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1,1122; \quad d\frac{17^\circ}{17^\circ} = 1,0955.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_8H_{17}J$:	Gefunden: 1.	2.
J	52,91	52,80	52,56 %
C	40,0	39,53	39,49 „
H	7,09	7,05	7,04 „.

Die aus dem synthetisch dargestellten Octylen erhaltenen Halogenverbindungen erwiesen sich als vollkommen identisch mit denen des Isodibutylens, wenn auch die Siedepunkte der beiden Kohlenwasserstoffe um fast 1° aus einander lagen. Da es zur Beurtheilung der Structur angeführter Dibutylene, wie auch der Stellung der Halogene in den Halogenwasserstoffadditionsprodukten von Bedeutung ist, aufzuklären, ob bei der Zurückbildung der Kohlenwasserstoffe aus den Halogenwasserstoffadditionsprodukten Isomerisation eintritt, so wurden dieselben mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Es erwies sich hierbei, dass sowohl aus den Halogenverbindungen, des neu synthetisch gewonnenen Octylens als auch aus denen des Isobutylens von Butlerow ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 102,5°, d. h. Isodibutylen mit einer geringen Beimengung von Isodibutol erhalten wird.

Die höhere Fraction aus dem in Wasser unlöslichen Theile wurde nicht näher untersucht; es ist jedoch kaum zweifelhaft, dass Tributylen vorliegt, welches, dem Siedepunkt nach zu urtheilen, mit dem von Butlerow erhaltenen Isotributylen identisch sein muss.

Die Untersuchung der bei der Synthese des Dibutylens und Bearbeitung des erhaltenen Produkts mit feuchtem Silberoxyd in die wässrige Lösung übergegangenen Produkte ergab Trimethylcarbinol und Isodibutol. Es wurden die beiden letz-

teren durch Fractioniren von einander getrennt, wodurch Trimethylcarbinol leicht charakterisirt werden konnte. Zur Charakteristik des Isodibutols wurden erstens aus selbigem entsprechende Derivate erhalten, zweitens Vergleiche angestellt mit Isodibutol, welches aus Octyljodid und Isodibutoljodid durch Zerlegung mit feuchtem Silberoxyd erhalten war, und drittens liess sich das entsprechende Urethan darstellen.

Es wurden derart bei der Untersuchung der sich bei der Synthese des Octylens bildenden Produkte ausser den zur Reaction angewandten Componenten noch gefunden in dem in Wasser unlöslichen Theile Octylen und Tributylen, in dem in Wasser löslichen Theile Isodibutol und tertiärer Butylalkohol, welche letzteren sich augenscheinlich aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch die Einwirkung des feuchten Silberoxyds gebildet hatten.

Die Bildung der eben angeführten Produkte bei der Synthese des Octylens erklärt sich derart, dass sich im ersten Verlaufe der Reaction das tertiäre Butylchlorid unter dem Einflusse des Chlorzinks mit dem Isobutylen vereinigt unter Bildung von Octylchlorid, (in derselben Art und Weise, wie von mir[1]) die Additionsfähigkeit von Acetylchlorid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und schliesslich Wasser nachgewiesen ist),

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2 + Cl-C(CH_3)_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-\overset{C(CH_3)_3}{\overset{|}{C}H_2}\ ,$$

welchem das angewandte Isobutylen im weiteren Verlaufe der Reaction Chlorwasserstoff entzieht unter Bildung von tertiärem Butylchlorid und Dibutylen (Octylen).

Dass Isobutylen thatsächlich im Stande ist, dem Octylchlorid Chlorwasserstoff zu entziehen, lässt sich durch folgenden Versuch beweisen. Beim Einschmelzen von Isodibutolchlorid und Isobutylen im Verhältniss ihrer Molekulargewichte in Glasröhren und Stehenlassen bei Zimmertemperatur findet man im Röhreninhalt nach einiger Zeit tertiäres Butylchlorid und Dibutylen (Siedep. 101°—102°).

Für die Structur des bei oben beschriebener Synthese er-

---

[1]) Bull. [3] 7, 576.

haltenen Octylens können zweierlei Formen angenommen werden, je nachdem, in welcher Art die Abspaltung des Halogenwasserstoffs aus dem Octylchlorid stattgefunden hat; diese zwei Formen müssen durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(Cl)-CH_2-C(CH_3)_3 = HCl + \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH-C(CH_3)_3 \text{ oder}$$

$$CH_2{=}C(CH_3)CH_2C(CH_3)_3.$$

Wenngleich ich zur Zeit auch noch keine genügenden Beweise zur Entscheidung für die eine oder andere Structur des synthetisch erhaltenen Octylens besitze, so ist doch einiger Grund vorhanden, der ersteren Formel den Vorzug zu geben. Die Veranlassung hierzu bietet der Umstand, dass sich das Octylen im Siedepunkte von dem durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus oben beschriebenen Halogenprodukten erhaltenen, wie auch vom Isodibutylen Butlerow's unterscheidet. Dieses letztere jedoch besteht, wie durch Versuche Eltekow's[1]) nachgewiesen, aus einem Gemenge der zwei oben angeführten Isomeren, wobei, wie Wagner[2]) bewiesen hat, Methylamyläthylen und nicht, wie früher angenommen wurde, Dimethylbutyläthylen vorherrscht.

So dies nun der Fall ist, erscheint es durchaus wahrscheinlich, dass der Unterschied des von mir erhaltenen Octylens vom eben angeführten damit zusammenhängt, dass es, wenn auch nicht vollständig, so doch zum grössten Theile aus Dimethylbutyläthylen besteht:

$$(CH_3)_2C{=}CH-C(CH_3)_3.$$

Wenn dies durch die Untersuchung der Produkte, welche durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren zu denselben entstehen, nicht bestätigt werden konnte, so ist es darauf zurückzuführen, dass nach den allgemein gültigen Gesetzen über die Addition von Säuren zu ungesättigten Verbindungen aus den vorausgesetzten zwei Octylenen sich nicht verschiedene Derivate bilden konnten und thatsächlich sich nicht bildeten, sondern nur ein und dieselbe Octylverbindung. Daher musste zur Feststellung der oben angeführten Voraussetzung über die

---

[1]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1882 [1], 390.

[2]) „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen". Warschau 1888, 61.

Constitution des synthetisch dargestellten Octylens ein anderer Weg eingeschlagen werden, und zwar muss letzteres der Oxydation durch Kalihypermangat unterworfen werden, was in nächster Zeit in Ausführung gebracht werden soll. Im Falle hierbei Thatsachen erzielt werden, welche die schon früher ausgesprochene Voraussetzung über die Constitution des Octylens begründen, so wird dadurch thatsächlich der von mir vorausgesehene Unterschied zwischen Octylen und Isodibutylen bewiesen werden; bisher ist jedoch nur das Eine festgestellt, dass bei der Polymerisation des Isobutylens nach Butlerow sich beständig mehr Tributylen als nach meinem Verfahren bildet.

Um die Uebersicht über die bei der synthetischen Darstellung des Octylens thatsächlich erhaltenen Produkte zu Ende zu führen, hätte ich nun noch das Tributylen, welches, wenn auch in geringer Menge, jedoch fast immer sich neben dem Dibutylen findet, zu erwähnen. Es bildet sich augenscheinlich auf dieselbe Weise wie letzteres aus Isobutylen, nämlich durch Addition von tertiärem Butylchlorid.

Zur Frage über die Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe;

von

I. Kondakow.

(Zweite Mittheilung aus dem Laboratorium des pharmaceutischen Instituts der Kaiserl. Universität zu Jurjew-Dorpat.)

In der vorhergehenden Mittheilung[1]) wurde eine neue Synthese des Octylens aus Isobutylen und des tertiären Butylchlorids mit Hülfe von Zinkchlorid angegeben. Die vorliegende Mittheilung ist der weiteren Ausarbeitung dieser Synthesen gewidmet und behandelt auch die Darstellungsweise der Decylene.

Als Ausgangsmaterial zur Synthese des Dekylens diente das sogen. Trimethyläthylen und tertiäres Amylchlorid. Zur

[1]) Dies. Journ. [2] 54, 442.

Darstellung des ersten wurden drei verschiedene Verfahren angewandt, nämlich das Eltekow'sche[1]) Verfahren, welches auf der Zerlegung des tertiären Amylalkohols durch verdünnte Schwefelsäure beruht, oder aber die Zersetzung des Jodürs dieses Alkohols durch alkoholische Kalilauge, oder auch endlich Behandlung des tertiären Amylalkohols mit Oxalsäure, nach der in der Fabrik von Kahlbaum üblichen Bereitungsmethode des Trimethyläthylens. Der nach diesen drei Methoden dargestellte Kohlenwasserstoff bildet trotz seines beständigen Siedepunkts (36°—37°) keine einheitliche Verbindung, sondern besteht aus dem Gemenge zweier Isomeren.

Das erste Verfahren giebt, wie Eltekow selbst bemerkt hat, ein Gemenge von Trimethyläthylen und asymmetrischem Methyläthyläthylen. Aus demselben Gemenge besteht, wie von E. Wagner[2]) und auch von mir[3]) nachgewiesen ist, das Trimethyläthylen aus dem Jodanhydrid des Dimethyläthylcarbinols. Was jedoch das Präparat der dritten Darstellungsweise anbetrifft, so enthält auch letzteres, wie ich mich überzeugt habe, asymmetrisches Methyläthyläthylen. Durch Einwirkung (bei Zimmertemperatur) von bei 0° gesättigter Chlorwasserstoffsäure auf den oben erwähnten Kohlenwasserstoff wurde tertiäres Amylchlorid dargestellt, dessen Siedep. bei 85°—85,5° liegt.

Zur Synthese des Decylens wurde der Kohlenwasserstoff und das Chlorür in molekularen Mengen angewandt, und zu diesem Gemenge so viel Chlorzink, wie bei der Synthese des Octylens, hinzugefügt. Die Kolben, in denen die Reaction vorgenommen wurde, wurden bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt und oftmals geschüttelt. Auch hier, wie bei der Synthese des Octylens, verringerte sich der Umfang des Gemenges und konnte man gleichfalls wie dort ein Erhitzen desselben bei einem Ueberschuss von Chlorzink wahrnehmen und gleichzeitig eine Complication der Reactionsprodukte. Die Synthese des Decylens geht also ganz analog der Synthese des Octylens vor sich.

Die Trennung der Reactionsprodukte wurde in folgender Weise ausgeführt: Nach Verlauf eines gewissen Zeitraums,

---

1) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1882 [1], 379—388.

2) E. Wagner, „Zur Oxydation ungesättigter Verbindungen“ S. 39.

3) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1889 [1], 78.

von einem oder zwei Tagen, wurde der Inhalt der Kolben in kaltes Wasser gegossen, von Zinkverbindungen gereinigt, in der Art wie es bei dem Octylen schon beschrieben ist, und hierauf, nach dem Trocknen über Chlorcalcium, soweit als möglich von Amylen und tertiärem Amylchlorid durch Destillation auf dem Wasserbade befreit. Der Rückstand aber wurde im luftverdünnten Raume unter einem Druck von 12 Mm. der Destillation unterworfen und auf diese Weise in zwei Theile getheilt, von welchen der eine grössere unter angegebenem Druck bis 50° und der andere geringere Theil zwischen 50°—80° überging. Bei der Destillation des ersten Theils bei einem Drucke von 762 Mm. wurde eine geringe, zwischen 86°—154° übergehende Fraction erhalten, während der übrig bleibende Theil den Siedep. 154°—159° zeigte.

Der zweite Theil, welcher bei einem Druck von 12 Mm. zwischen 50°—80° überging, konnte bei gewöhnlichem Druck nicht destillirt werden, da er sich hierbei unter Chlorwasserstoffausscheidung zersetzt.

Auf diese Weise wurden drei Fractionen erhalten: 1. 86°—154°, 2. 154°—159° und 3. 50°—80° (unter Druck von 12 Mm.). Die erste dieser Fractionen besteht, wie leicht vorauszusehen war, aus einem Gemenge von tertiärem Amylchlorid mit Decylen (Diamylen), die zweite ausschliesslich aus Decylen, die dritte aber stellt ein Gemenge von Decylen mit Decylchlorid.

Zur weiteren Untersuchung des ersten Theils (86°—154°) wurde derselbe mit einer grossen Quantität Wasser oder mit feuchtem Silberoxyd behandelt. In beiden Fällen wurde aus ihm tertiärer Amylalkohol erhalten; der durch Waschen mit Wasser (in welchem er löslich ist) abgetrennte chlorfreie Rückstand siedete bei 154°—157°. Dieser Rückstand wurde zur zweiten der zuerst erhaltenen Fractionen mit demselben Siedepunkte hinzugefügt. Die Untersuchung der zweiten Fraction zeigte, dass in ihr Spuren von chlorhaltigen Verbindungen vorhanden sind, welche zu entfernen weder durch Ueberschuss von Wasser, noch durch feuchtes Silberoxyd gelang. Sie konnten nur durch andauerndes Kochen mit alkoholischer Kalilauge entfernt werden, welches Verfahren auch nothwendiger Weise angewandt werden musste. Der Siedepunkt von 154°—159° der Verbindung bleibt nach einer derartigen Be-

arbeitung unverändert. Der dritte Theil, der bei der Synthese des Decylens erhalten war und bei einem Druck von 12 Mm. bei 50°—80°, ohne Chlorwasserstoff auszuscheiden, überdestillirte, konnte ebenfalls durch feuchtes Silberoxyd von den chlorhaltigen Produkten nicht befreit werden, sondern ging dabei nur theilweise in eine alkoholartige Substanz, welche durch den Geruch nach Schimmel an Isodibutol erinnert, über. Bei einer Bearbeitung mit überschüssigem Wasser im Laufe eines ganzen Jahres trat auch keine bemerkenswerthe Veränderung ein. Die Bestimmung des Chlorgehalts dieser Substanz ergab, dass in derselben 12,7 % Chlor enthalten sind. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge spaltet dieses Chlorprodukt Chlorwasserstoff ab, unter Bildung von Decylen vom Siedepunkt 157°—159° und einer geringen Menge eines chlorfreien Produkts, welches durch seinen Geruch an Aethylamyläther erinnert. Aus den angeführten Thatsachen, wie auch aus Folgendem, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass diese Verbindung als Decylchlorid zu betrachten ist.

Nach diesem wurde aus den Produkten der Synthese des Decylens durch eine Reihe von oben beschriebenen Bearbeitungen ein bei 154°—159° siedender Kohlenwasserstoff erhalten.

Das spec. Gew. betrug bei 0° = 0,7836.

Die Dampfdichte, nach V. Meyer ermittelt, gab 4,80 und 4,86, für die Formel $C_{10}H_{20}$ berechnet: 4,85.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
C	85,71	85,63 %
H	14,29	14,37 „.

Nach diesen Daten unterliegt es keinem Zweifel, dass dieses Produkt Decylen (Diamylen) ist. Um die nähere Natur dieses Kohlenwasserstoffs kennen zu lernen, wurde er mit dem Diamylen, welches nach der Methode von Erlenmeyer[1]) und Wischnegradsky[2]) erhalten war, verglichen, zugleich wurden auch Vergleiche der Additionsprodukte von Halogenwasser-

[1]) Verhandl. der naturh.-med. Vereins zu Heidelberg, 3, 197.
[2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1875 [1], 165.

stoffsäuren, in der Art, wie es beim Octylen zu Stande gebracht war, angestellt.

Dieser Theil der Arbeit ist von Hrn. Schindelmeiser[1]) ausgeführt worden.

Ueber das vermittelst Schwelelsäure dargestellte Diamylen.

Das mit dem synthetischen Decylen zu vergleichende Diamylen wurde nach Erlenmeyer und Wischnegradsky aus dem oben genannten Trimethyläthylen mit den von den oben erwähnten Autoren angezeigten Vorsichtsmaassregeln dargestellt. Der grösste Theil des auf diese Weise dargestellten Kohlenwasserstoffs siedete bei 154°—159° und ein geringerer Theil destillirte bei 159°—240°. Die erste, zum Vergleich genommene Fraction hatte das spec. Gew. bei 0° = 0,7833.

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{20}$:	Gefunden:
C	85,71	85,54 %
H	14,29	14,10 „ .

Daraus folgt, dass dàs Diamylen sich vom synthetischen Decylen weder durch den Siedepunkt, noch durch das spec. Gewicht unterscheidet, und es sind auch ihre Additionsprodukte der Halogenwasserstoffe völlig mit einander identisch.

Decylen-(Diamylen-)Chlorwasserstoff.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie der Octylenwasserstoff dargestellt. Sie bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit mit einem dem tertiären Amylchlorid ähnlichen Geruche. Sie siedet unter einem Druck von 19 Mm. bei 87° bis 89° ohne Zersetzung. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren nicht.

Das spec. Gew. ergiebt sich aus Folgendem:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}9011; \quad d\frac{14{,}5^\circ}{14{,}5^\circ} = 0{,}8894.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{21}Cl$:	Gefunden: 1.	2.
Cl	20,12	19,92	20,03 %
C	68,03	67,90 %	—
H	11,85	11,81 „	—.

[1]) Dissertation: Ueber einige Derivate des Isodibutylen und Diamylen. Jurjew 1896.

Decylen-(Diamylen-)Bromwasserstoff.

Diese Verbindung wurde ebenso wie die Chlorwasserstoffverbindung dargestellt. Sie geht bei einem Druck von 18 Mm. zwischen 99°—101° über und bildet eine farblose, terpentinartig riechende Flüssigkeit. Sie zersetzt sich beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Glasröhren nicht.

Das spec. Gew. ergiebt sich aus Folgendem:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1{,}0420; \quad d\frac{18^\circ}{18^\circ} = 1{,}0071.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{21}Br$:	Gefunden: 1.	2.
Br	36,51	36,40	36,48 %
C	53,91	53,40	53,82 „
H	9,55	9,50	9,62 „.

Decylen-(Diamylen-)Jodwasserstoff.

Diese Verbindung kann auf zweierlei Weise erhalten werden, und zwar durch Erwärmen des Decylens mit bei — 20° gesättigtem Eisessig-Jodwasserstoff 10 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren, oder mit bei — 20° gesättigtem wässrigem Jodwasserstoffe. Das nach dem ersten Verfahren dargestellte Jodür destillirt bei einem Druck von 16 Mm. zwischen 114°—146° und enthält unbestimmte Beimengungen. Das nach der zweiten Methode erhaltene Jodür siedet unter demselben Druck zwischen 114°—116° und stellt eine farblose Flüssigkeit dar von grösserem spec. Gew. als das des Wassers. Der Geruch des Jodürs ähnelt dem des tertiären Amyljodids.

Sein spec. Gew. ergiebt sich aus Folgendem:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 1{,}2490; \quad d\frac{14{,}5^\circ}{14{,}5^\circ} = 1{,}2340.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{21}J$:	Gefunden: 1.	2.
J	49,04	48,85	48,84 %
C	42,86	42,76	42,84 „
H	8,10	8,12	8,20 „.

Ueber das Verhalten der Halogenwasserstoffverbindungen des Decylens zu alkoholischen Alkalien.

Um das synthetische Decylen von beigemengten Chlorverbindungen zu reinigen, musste es mit alkoholischen Alkalien bearbeitet werden. Es war zu erwarten, dass diese Abspaltung des Halogenwasserstoffs in anderer Weise vor sich gehen würde, als nach den Reactionsbedingungen anzunehmen gewesen wäre, und somit ein anders constituirter Kohlenwasserstoff entstehen würde. Jedoch wurde bei der Bearbeitung des Decylenchlorwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 154°—158° und dem spec. Gew. 0,7835 bei 0° erhalten, was beweist, dass derselbe mit dem Ausgangsprodukte vollständig identisch ist. Daraus lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Abspaltung des Halogenwasserstoffs in beiden erwähnten Fällen in gleicher Weise vor sich geht, was seinerseits auf die tertiäre Stellung des Halogens im Decylenchlorid hinweist.

Ueber das Diamylenhydrat.

Um diese Verbindung darzustellen, wurde Diamylen-(Decylen)-Jodwasserstoff mit feuchtem Silberoxyd in der Kälte bearbeitet. Dazu wurden in den vorher abgekühlten Kolben mit feuchtem Silberoxyd kleine Mengen des Jodürs allmählich eingetragen, und sein Inhalt darauf mit Wasserdampf abdestillirt. Das Destillat bestand aus 2 Schichten; die obere wurde abgehoben und die untere wurde mit Pottasche übersättigt; die dadurch ausgeschiedene ölige Flüssigkeit wurde zu der zuerst isolirten Flüssigkeit hinzugefügt. Diese Substanz wurde nachher über geschmolzener Pottasche getrocknet und darauf destillirt. Da man dabei kleine Wassertröpfchen bemerkte, so wurde die Flüssigkeit nochmals mit Baryt auf dem Wasserbade bearbeitet, wonach keine Wassertröpfchen mehr zu bemerken waren. Mittelst fractionirter Destillation unter einem Druck von 756 Mm. wurde diese Substanz in 2 Fractionen: 1. 154°—159° und 2. 191°—192° und eine kleine intermediäre Fraction von 159°—191° zerlegt. Die erste Fraction bestand aus Diamylen, die zweite — wie es aus der nachstehenden Untersuchung folgt — aus Diamylenhydrat und die intermediäre aus

einem Gemisch dieser beiden Substanzen. Die Substanz vom Siedep. 191°—192°[1]) stellt eine farblose Flüssigkeit dar von stark kampferartigem, schimmelähnlichem Geruch und bitterlich-kühlendem Geschmack. Ihre Consistenz ähnelt der des Amylenhydrats. Sie ist in Wasser wenig löslich, wobei sie — wie es scheint — ein Hydrat bildet. Mit metallischem Natrium und Phosphorpentachlorid reagirt sie wie ein Alkohol.

Das spec. Gew. ergiebt sich aus Folgendem:

$$d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0,8380.$$

Analyse:

	Berechnet für $C_{10}H_{21}(HO)$:	Gefunden:
C	75,96	75,89 %
H	13,92	13,75 „.

Die Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer ergab: 5,42 und 5,38. Berechnet für $C_{10}H_{21}(HO)$: 5,46.

In Bezug auf die Aehnlichkeit der Darstellungsmethode dieses Alkohols mit der des Amylenhydrats, schlage ich vor, ihn vorläufig Diamylenhydrat zu nennen.

Phenyl-Urethan des Diamylenhydrats.

Zum Nachweis des Vorhandenseins einer Hydroxylgruppe im Diamylenhydrat wurde sein Verhalten gegen das Carbanil untersucht. Zu diesem Zwecke wurden die obengenannten Substanzen in molekularen Mengen gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach 20stündigem Stehen erstarrte das Gemisch zu einer krystallinischen Masse, welche zwischen Filtrirpapier getrocknet, mit Benzol abgespült und aus Aether auskrystallisirt schöne, nadelförmige Krystalle bildet. Sie sind in Alkohol und Essigäther löslich.

Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther krystallisirt diese Substanz in zwei Krystallformen: ein Theil in kurzen Prismen, der zweite in Nadeln. Diese Krystalle sublimiren ohne zu schmelzen bei 214°.

Analyse:

	Berechnet für $C_{17}H_{27}NO_2$:	Gefunden:
N	5,09	4,87 %
C	73,45	74,00 „
H	9,82	9,72 „.

[1]) Schneider, Ann. Chem. 157, 221, hat eine Substanz mit denselben Eigenschaften erhalten, welche aber Silberoxyd reducirt.

Aus dem oben angeführten Vergleiche des synthetischen Decylens mit dem vermittelst Schwefelsäure dargestellten Diamylen können wir den Schluss ziehen, dass diese beiden Kohlenwasserstoffe miteinander identisch sind, daraus aber folgt, dass der Gang der Polymerisation des Amylens sowohl unter Einwirkung von Zinkchlorid als auch von Schwefelsäure derselbe ist, nur mit dem Unterschied, dass in letztem Falle sich höher polymerisirte Kohlenwasserstoffe bilden.

Wenn wir uns der Betrachtung der bei der Synthese des Decylens erhaltenen Resultate zuwenden, so bemerken wir hier eine vollständige Analogie mit der Octylensynthese. Hier wie dort bildet sich während der ersten Phase der Reaction aus Amylen und tertiärem Amylchlorid ein Additionsprodukt, Decylchlorid,

$$C_5H_{10} + C_5H_{11}Cl = C_{10}H_{21}Cl,$$

aus welchem sich bei Abspaltung der Salzsäure durch das an der Reaction theilnehmende Amylen Decylen und tertiäres Amylchlorid bildet.

Jetzt fragt es sich, welche Constitution dem synthetisch dargestellten Decylen zugeschrieben werden muss. Bei der Beurtheilung dieser Frage kommen folgende Momente in Betracht: erstens, dass der als Ausgangsprodukt dienende Kohlenwasserstoff, wie bewiesen, aus zwei Isomeren besteht, zweitens, dass die Abspaltung der Salzsäure von dem in der ersten Reactionsphase gebildeten Decylchlorid auf verschiedene Weise verlaufen kann und drittens, dass, da mittelst Zinkchlorid, wie von mir schon bewiesen worden ist[1]), eine Anlagerung von Chloranhydriden, Säureanhydriden und Säuren an Aethylenkohlenwasserstoffe stattfindet, bei der oben beschriebenen Octylen- und Decylensynthese derselbe Vorgang, d. h. eine Addition von Chloranhydriden tertiärer Alkohole sich abspielen muss. Auf Grund dieser Voraussetzungen können wir versuchen, die Structur der Decylene festzustellen.

Das sogenannte Trimethyläthylen besteht aus folgenden zwei Isomeren:

$$1.\quad \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad \text{und} \quad 2.\quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!\!>\!C{=}C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2{-}CH_3. \end{matrix}$$

[1]) Bull. [3] 7, 576. Ber. 25, 864 R.; 26, 1012 R.; 27, 309 R.

Bei der Addition von tertiärem Amylchlorid zu dem ersteren bildet sich Decylchlorid mit der Constitution:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}C\!<\!\frac{CH_3}{H} + ClC\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} = \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!\overset{Cl}{\overset{|}{C}}-C\!<\!\frac{CH_3}{H}\;-\!-\;C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix}$$

welches bei Abspaltung von Salzsäure entweder eins von den folgenden Decylenen oder auch beide zusammen geben muss:

$$\text{I.}\ \frac{CH_3}{CH_3}\!>\!C{=}\underset{CH_3}{C}-C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} \quad \text{und II.}\ \frac{CH_2}{CH_3}\!\gg\!C-C\!<\!\frac{H}{CH_3}\!-\!-\!-\!C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2-CH_3.\end{matrix}$$

Das der 2. Formel entsprechend constituirte Amylen muss sich bei der Anlagerung von tertiärem Amylchlorid in Decylchlorid von folgender Structur umwandeln:

$$\frac{H}{H}\!>\!C{=}C\!<\!\frac{CH_3}{CH_2-CH_3} + Cl.C\!\leqslant\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_2-CH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\geqslant\!C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{CH_2-CH_3,}{C}}.Cl$$

aus welchem durch Chlorwasserstoffabspaltung eins von den drei folgenden Decylenen oder alle zusammen entstehen müssen:

$$\text{III.}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\geqslant\!C-\underset{H}{C}{=}C\!<\!\frac{CH_3}{CH_2-CH_3}\ , \quad \text{IV.}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\geqslant\!C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C\!<\!\frac{C}{CH-CH_3},$$

$$\text{V.}\ \begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3-CH_2\end{matrix}\!\geqslant\!C-\overset{H}{\underset{H}{C}}-C\!<\!\frac{CH_2}{CH_2-CH_3}.$$

Im complicirtesten Falle kann das synthetisch erhaltene Decylen aus diesen 5 Isomeren bestehen, da es aber zwischen 154°—159° destillirt und keine Aehnlichkeit mit einem derartigen Gemenge besitzt, so muss man in ihm die Anwesenheit zweier, den beiden Decylchloriden entsprechenden Isomeren annehmen. Dass sich zwei Decylchloride bilden, folgt aus den zweierlei Krystallformen des Diamylenhydrat-Phenyl-Urethans

Eins der Decylene besitzt unzweifelhaft die Structur I und bildet sich auf Kosten des Trimethyläthylens. Welche Structur dem zweiten, welches sich aus dem asymmetrischen Methyläthyläthylen bildet, zukommt, lässt sich vorläufig noch nicht mit Bestimmtheit behaupten, obgleich ich sehr geneigt bin, auf Grund der folgenden Thatsachen anzunehmen, das seine Structur durch die III. Formel veranschaulicht wird.

Um das oben über die Structur der Decylene Gesagte zu bestätigen, blieb nur noch übrig, die beiden zum Ausgang dienenden Amylene in reiner Form zu erhalten und mittelst derselben Synthese Decylene darzustellen.

Mit besonderen Schwierigkeiten ist die Gewinnung des asymmetrischen Methyläthyläthylens verbunden, weil zu diesem Zwecke zunächst Methyläthylcarbincarbinol dargestellt werden muss, was gegenwärtig nur auf eine Weise geschehen kann. Es muss nämlich zu diesem Behufe der Gährungsamylalkohol nach den jetzt bekannten Methoden in die beiden ihn bildenden Isomeren zerlegt und der so gewonnene optisch active Amylalkohol zur Darstellung des erwähnten Amylens benutzt werden. Dieser Theil der Untersuchung ist trotz der erwähnten Schwierigkeiten von Hrn. Goldberg ausgeführt worden.

Ueber den optisch activen Amylalkohol.

Es sind gegenwärtig zwei Verfahren zur Trennung des Methyläthylcarbincarbinols von dem zugleich mit ihm im Gährungsamylalkohol sich findenden Isobutylcarbinol bekannt, das Pasteur'sche[1]) und das Le Bel'sche.[2]) Anfangs bediente sich Goldberg dieser beiden Methoden, da er sich jedoch bald überzeugte, dass die erstere weit hinter der Le Bel'schen zurücksteht, so benutzte er zur Isolirung des optisch activen Amylalkohols aus dem Gährungsamylalkohol in der Folge nur das zweite Verfahren. Der von Goldberg nach dem Pasteur'schen Verfahren erhaltene Alkohol siedet bei einem Druck von 752 Mm. zwischen 128°—129,5° und hat das spec. Gew. $d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0{,}8284$, $d\frac{22^\circ}{22^\circ} = 0{,}8152$. Sein mit dem Laurent'schen Apparat bestimmter Drehungswinkel $x = -3{,}3^\circ$, sein

[1]) Compt. rend. 41, 296.
[2]) Bull. [2] 21, 542 u. 25, 545.

spec. Drehungsvermögen = $\alpha_D = -4,04^0$, also geringer als das des von Pasteur, Pedler[1]), Erlenmeyer und Hell[2]) und Anderen erhaltenen Alkohols. Der nach dem Le Bel'schen Verfahren dargestellte Alkohol (700 Grm.) hat folgende Eigenschaften: Siedepunkt bei 752 Mm. Druck = 128°—129°, spec. Gew. $d\frac{0^0}{0^0} = 0,8299$, $d\frac{24^0}{24^0} = 0,8146$; sein Drehungswinkel wurde ebenfalls mit dem Laurent'schen Apparate bei 24° in einer 10 Cm. langen Röhre bestimmt und zwar $\alpha = -4,17^0$, daraus folgt, dass sein spec. Drehungsvermögen $\alpha_D = -5,12^0$. Der von Le Bel[3]) selbst erhaltene Alkohol zeigte in einer 10 Cm. langen Röhre einen Drehungswinkel von 4,32°—4,52° oder richtiger 4,38°. Späterhin wurde derselbe Alkohol von Rogers[4]) mit einem spec. Drehungsvermögen von $-5,2^0$ bei 22°, und von Guye und Chavanne[5]) $\alpha_D = -4,4^0$ erhalten.

Der Alkohol mit dem oben genannten Drehungsvermögen wurde mit Hülfe von Jod und rothem Phosphor in das entsprechende Jodid übergeführt. Letzteres siedet bei 146°—147°, sein spec. Gew. $d\frac{25^0}{25^0} = 1,5068$, $d\frac{0^0}{0^0} = 1,5356$, sein Drehungswinkel $\alpha = +6,45^0$ und folglich sein spec. Drehungsvermögen $\alpha_D = +4,28^0$.

Aus diesem Jodid hat Le Bel wie bekannt, einen zwischen 31°—32° siedenden Kohlenwasserstoff erhalten, welchen er für das reine asymmetrische Methyläthyläthylen gehalten hat. In Anbetracht aber der vom Autor selbst gemachten Voraussetzung, dass das nach seinem Verfahren bereitete Methyläthylcarbincarbinol noch optisch inactiven Amylalkohol enthalten könnte, wäre zu erwarten, dass in dem aus ihm dargestellten Jodid sich eine Beimengung von Isobutylcarbinoljodid finden würde, und folglich im asymmetrischen Methyläthyläthylen Isopropyläthylen.

Und in der That hat Hr. Goldberg nachgewiesen, dass dem von ihm dargestellten Jodid des activen Alkohols das Jodid des Isobutylcarbinols beigemengt ist, da bei dessen Zer-

---

[1]) Ann. Chem. 147, 245. [2]) Das. 160, 283.
[3]) Bull. 21, 542; 25, 545.
[4]) Journ. Chem. Soc. 1893, 1330.
[5]) Compt. rend. 116, 1454.

legung mit alkoholischer Kalilauge ausser dem Kohlenwasserstoffe ein Aethylamyläther vom Siedep. 110° und von einem kaum bemerkbaren Drehungsvermögen[1]), welches von Spuren beigemengten Jodids herrührte, erhalten wird.

Der aus dem Jodid erhaltene Kohlenwasserstoff siedet zwischen 31°—32°. Die behufs Nachweis des in ihm vorausgesetzten Isopropyläthylens angestellten Versuche führten zu keinem bestimmten Resultate, höchst wahrscheinlich in Folge der sehr geringen Menge des letzteren.

Das aus dem asymmetrischen Methyläthyläthylen gewonnene Decylen.

Zur Synthese dieses Kohlenwasserstoffs dienten das oben beschriebene Amylen und das nach einem früher angegebenen Verfahren bereitete tertiäre Amylchlorid. Zu diesem Zwecke wurden 70 Grm. Kohlenwasserstoff und 106 Grm. tertiäres Chlorid auf 3 Kolben vertheilt und zu jeder Portion 2 Grm. Zinnchlorid hinzugefügt. Nach vollendeter Reaction wurden 65 Grm. Decylen und etwa 3 Grm. chlorhaltige Produkte erhalten. Das nach einem früher angegebenen Verfahren von den chlorhaltigen Beimengungen befreite Decylen siedet bei 759 Mm. Druck zwischen 157°—157,5°, hat ein spec. Gew. $d\frac{0^\circ}{0^\circ} = 0,7878$, $d\frac{21^\circ}{21^\circ} = 0,7729$. Seine Dampfdichte, im V. Meyer'schen Apparat bestimmt, ist gleich 4,76 und 4,82, während der Molekularformel $C_{10}H_{20}$ eine Dampfdichte von 4,85 entsprechen würde.

Die chlorhaltigen Produkte sieden bei 12 Mm. Druck zwischen 49°—79° und enthalten 14,30% Chlor. Werden diese Produkte mit alkoholischer Kalilauge bearbeitet, so bildet sich ein bei 157°—158° siedendes Decylen, dessen Geruch an den des Aethylamyläthers erinnert.

Die Untersuchung des oben beschriebenen Decylens wurde vorläufig nicht weiter fortgesetzt, doch ist aus den schon angeführten Daten und aus dem beständigen Siedepunkt leicht

[1]) Möglicherweise findet sich in diesem Aether auch der Aether des optisch activen Alkohols, obgleich Wischnegradsky letzteres in Abrede stellt.

zu ersehen, dass es aus nur einem Körper besteht, welcher wahrscheinlich folgende Structur besitzt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C-CH=C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_2CH_3 \end{matrix} .$$

Durch die weitere Untersuchung, deren Aufgabe es sein soll, seine Additionsprodukte mit Halogenwasserstoffsäuren und Diamylenhydrat, sein Urethan und Oxydationsprodukte darzustellen und näher zu prüfen, hoffe ich Ergebnisse, welche diese Annahme bestätigen, zu erhalten.

Fernerhin beabsichtige ich, reines Trimethyläthylen aus dem Jodanhydrid des Methylisopropylcarbinols darzustellen, falls es mir nur gelingen sollte, es auf diese Weise ohne Beimengungen zu erhalten und aus demselben auch das zweite Decylen darzustellen, welches sich, wie oben angegeben, auf Kosten des Trimethyläthylens bildet. Wenn man alles, was auf die Bildung des Octylens und Decylens aus Isobutylen und Amylen mittelst Chlorzink Bezug hat, zusammenfasst, so wird man zu dem Schluss gedrängt, dass diese Reaction in drei Phasen verläuft: in der ersten derselben bildet sich, wie aus meinen früheren Untersuchungen[1]) ersichtlich, eine Verbindung von Zinkchlorid mit Amylen (Isobutylen), in der zweiten Phase wirken die entsprechenden Chloranhydride der tertiären Alkohole auf die gebildeten zinkorganischen Verbindungen unter Bildung von Octyl-, resp. Decylchlorid, welche nach Abspaltung des Chlorwasserstoffs in Octylen, resp. Decylen übergehen.

Nach dem eben beschriebenen Schema verlaufen, wie mir scheint, die Synthesen, welche mit Hülfe von Borchlorid, der Halogensalze des Aluminiums und ähnlicher Verbindungen sowohl in der aliphatischen als auch in der aromatischen Reihe ausgeführt werden.[2])

Die Polymerisation der Olefine unter dem Einfluss von Schwefelsäure ist auf Grund der Aehnlichkeit mit der eben beschriebenen Reaction auch als Additions-Reaction zu betrachten, und es muss in Folge dessen die Bildung des Dibutylens aus

[1]) Dies. Journ. [2] 48, 467.

[2]) Eine derartige Erklärung der Synthesen von Friedel u. Crafts habe ich schon 1892 in meiner Dissertation: „Ueber die Synthesen vermittelst Zinkchlorid" angeführt.

Trimethylcarbinol oder Isobutylen bei Gegenwart von Schwefelsäure in der Weise erklärt werden, dass sich in der ersten Reactionsphase aus Isobutylen und Schwefelsäure Butylschwefelsäure bildet, aus welcher sich in der zweiten Phase durch Vereinigung mit Isobutylen Octylschwefelsäure bildet, welche ihrerseits in Schwefelsäure und Isodibutylen zerfällt.

Ausser den beiden angeführten Polymerisationsarten giebt es, wie im Anfange meiner ersten Mittheilung schon erwähnt worden ist, noch eine dritte, nämlich die Synthese höherer Glieder der Alkylenreihe aus niedrigeren und Haloïdester der Alkohole bei Gegenwart der Oxyde des Calciums, Zinks, Magnesiums und des Bleies.

Auch in diesem Falle verläuft die Reaction analog mit den vorhin beschriebenen, mit dem Unterschiede, dass sich zunächst aus dem verwendeten Haloïdester und dem Metalloxyd eine metallorganische Verbindung bildet, welche sich in der zweiten Phase mit dem Alkylen vereinigt; letztere (intermediäre) Verbindung zerfällt späterhin.

Man kann speciell die Synthese des Dibutylens aus Isobutylen und tertiärem Butyljodid bei Gegenwart von Zinkoxyd durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C.J + ZnO = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C(OZnJ)$$

$$\text{II.}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C{=}CH_2 + (JZnO)C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C(OZnJ)-CH_2-C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. .$$

$$\text{III.}\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C(OZnJ)-CH_2-C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. = HOZnJ + \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle C{=}CH-C\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. .$$

Zur weiteren Controlle dieser Schemata werden entsprechende Versuche angestellt.

Zum Schluss spreche ich den Herren Schindelmeiser und Goldberg meinen besten Dank aus für die mir geleistete Hülfe bei der Ausführung einiger Details dieser Arbeit.

Zur Synthese der β-Oxysäuren;

von

S. Reformatsky.

(Aus der organischen Abtheilung des chemischen Universitätslaboratoriums zu Kiew.)

Im Jahre 1890[1]) machte ich eine neue Darstellungsmethode der β-Oxysäuren bekannt, welche darin besteht, dass Zink auf ein Gemenge der Halogensäureester mit verschiedenen Carbonylverbindungen einwirkt. Wie man vermuthen kann, verläuft die Reaction in drei Phasen. In der ersten verbindet sich Zink mit dem Halogensäureester dergestalt, dass es sich zwischen den mit einander verbundenen Atomen von Kohlenstoff und Halogen so zu sagen einschiebt und dann selbst als Verbindungsglied zwischen den zwei obengenannten Atomen functionirt. Z. B., wenn wir die allgemeine Formel des α-Halogensäureesters durch

$\begin{array}{l} x \\ y \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle COOR}{\overset{}{C}}{-}Hl$ [2]) bezeichnen, so wird das Produkt der ersten Phase

durch $\begin{array}{l} x \\ y \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle COOR}{\overset{}{C}}{-}Zn{-}Hl$ ausgedrückt. In der zweiten Phase verbindet sich Zinkhalogensäureester mit der Carbonylverbindung, indem die doppelte Bindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff in der Carbonylgruppe $\left(\underset{|}{\overset{|}{C}}{=}O\right)$ in die einfache $\left({-}\underset{|}{\overset{|}{C}}{-}O{-}\right)$ übergeht; auf Kosten der frei gewordenen Affinität verbindet sich die einatomige Gruppe —ZnHl mit Sauerstoff und der Rest

$\begin{array}{l} x \\ y \end{array}\!\!>\!\underset{\displaystyle COOR}{\overset{}{C}}{-}$ mit Kohlenstoff, so dass eine complicirte zinkhalogenorganische Verbindung nach der folgenden Gleichung entsteht:

---

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. **22**, 44. Vorläufige Mittheilung, Ber. **20**, 1210.

[2]) x und y bezeichnen entweder Kohlenwasserstoffradicale oder Wasserstoff, Hl irgend ein Halogen, R ist das Radical C_2H_5.

$$\underset{C=O}{\overset{z\quad w^{1)}}{\diagdown\diagup}} + \begin{matrix}x\\y\end{matrix}\!\!>C-Zn-Hl = \begin{matrix}z\quad w\\ \diagdown\diagup \\ C-O-(ZnHl).\\ | \\ y-C-x \\ | \\ COOR\end{matrix}$$

Diese Verbindung wird in der dritten Phase mit Wasser zersetzt; es bilden sich HHl, $Zn(OH)_2$ und der Ester der gedachten Säure: $\begin{matrix}z\\w\end{matrix}\!\!>C(OH)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR$, welcher nach dem Verseifen die Oxysäure selbst giebt.

Diese Erklärung der von uns untersuchten Reaction ist derjenigen analog, welche Prof. A. M. Saytzeff[2]) für seine Synthese der tertiären Alkohole vorschlug; dort wurde es ebenfalls nothwendig, die vorläufige Bildung eines Produktes der Einwirkung von Zink auf Jodür anzunehmen, welches dann mit der Carbonylverbindung reagirte. Aber die Erklärung dieser sehr fruchtbaren Reaction ermangelte der thatsächlichen Bestätigung: es war auch wichtig, jene Zwischenprodukte abzuscheiden, durch welche die oben erwähnten drei Phasen bestimmt werden.

Ein einziger Versuch in dieser Richtung war die Untersuchung P. Menschikoff's[3]) über die Einwirkung des Zinks auf das Gemenge des Jodäthyls mit Butyron. Ihm gelang es in der That, die Nothwendigkeit, die erste Phase, d. h. eine vorläufige Bildung der jodzinkorganischen Verbindung $Zn\!<\!\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$, anzunehmen, zu beweisen, und zwar auf die folgende Weise: wenn er fertiges Zinkäthyl auf Butyron einwirken liess, so führte die Reaction nicht zur Bildung des zu erwartenden

---

[1]) w bezeichnet entweder ein Kohlenwasserstoffradical oder die Gruppe OC_2H_5; z bezeichnet entweder ein Radical oder Wasserstoff; wenn z und w Radicale sind, wird ein Keton erhalten; wenn w Radical und z Wasserstoff ist, haben wir einen Aldehyd; wenn w die Gruppe OC_2H_5 und z Wasserstoff oder Radical ist, so bekommt man Oxysäureester.

[2]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 9, 17.

[3]) Untersuchung einer Reaction des Zinkäthyls auf Butyron. Kasan 1887.

Alkohols; wenn er aber durch Einwirkung des Jodäthyls auf Zink das krystallinische Jodzinkäthyl erhielt und dasselbe zu dem Butyron zugoss, fand die Reaction statt, so dass nach Zersetzung des Produktes mit Wasser zuletzt der gesuchte Alkohol erhalten wurde. Es folgte daraus, dass in der ersten Phase der Reaction Jodzinkäthyl, aber nicht Zinkäthyl, sich bildet. Die zweite Phase der Reaction, d. h. die Bildung einer complicirten zinkorganischen Verbindung:

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix} \!\!>\! C(OZnJ)-C_2H_5,$$

wurde faktisch nicht bestätigt. Diese Lücke auszufüllen, gelang in meinem Laboratorium Hrn. G. Dain [1]), der folgende Zwischenprodukte ausschied und analysirte: 1. $(CH_3)_2C(ZnBr)-COOC_2H_5$, das durch Einwirkung des Zinks auf α-Bromisobuttersäureester, 2. $(CH_3)_2CH-CH(ZnBr)-COOC_2H_5$, das durch Einwirkung des Zinks auf α-Bromisovaleriansäureester erhalten wird; diese beiden Körper sind Produkte der ersten Phase der Reaction. Zum Beweise der zweiten Phase wurden von ihm drei Produkte ausgeschieden:

1. $C_6H_5-CH(CZnBr)-CH(CH_3)-COOC_2H_5$,
2. $C_6H_5-CH(OZnBr)-C(CH_3)_2-COOC_2H_5$

und 3. $C_6H_5-CH(OZnBr)-CH(C_3H_7)-COOC_2H_5$.

Dieselben wurden durch Einwirkung eines Gemenges von Zink mit Benzaldehyd auf Ester der α-Halogensäuren, nämlich: 1. Brompropionsäure, 2. Bromisobuttersäure und 3. Bromisovaleriansäure, erhalten.

Dann wurden durch Einwirkung des Wassers auf die soeben erwähnten Zinkbromalkoholate der Oxysäureester auch die Ester selbst erhalten, die seinerseits durch Verseifen die bezüglichen β-Oxysäuren gaben.

Wir haben daher, auf Grund der Untersuchungen des Hrn. Dain, vollkommen Recht, die von uns vorgeschlagene Reaction der Darstellung der Oxysäuren durch das folgende allgemeine Schema auszudrücken:

$$\text{1. Phase.}\quad \underset{y}{\overset{x}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} Hl \\ COOR \end{matrix} + Zn = \underset{y}{\overset{x}{C}}\!\!<\!\begin{matrix} ZnHl \\ COOR \end{matrix}\ .$$

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 28, 593.

$$\text{2. Phase.}\quad \overset{x}{\underset{y}{C}}\left\langle\begin{matrix}ZnHl\\COOR\end{matrix}\right. + \overset{z}{\underset{w}{C}}=O = \overset{z}{\underset{w}{C}}(OZnHl)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR.$$

$$\text{3. Phase.}\quad \overset{z}{\underset{w}{C}}(OZnHl)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR + H_2O = \overset{z}{\underset{w}{C}}(OH)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR + Zn(OH)Hl.$$

$$\text{4. Phase.}\quad \overset{z}{\underset{w}{C}}(OH)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR + KOH = \overset{z}{\underset{w}{C}}(OH)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOK + R.OH.$$

Von den Carbonylverbindungen benutzten wir bis jetzt zur Reaction Ketone, Aldehyde und Ameisensäureester. Mit Ketonen gewannen wir tertiäre einbasische β-Oxysäuren, mit Aldehyden secundäre, mit Ameisensäureester zweibasische dreiatomige Säuren. Wenn man Ameisensäureester anwendet, so ist es nothwendig, eine neue Phase der Reaction anzunehmen, da das Produkt der 2. Phase: $\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{C}}(OZnHl)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR$ nochmals mit dem Zinkhalogensäureester $\overset{x}{\underset{y}{C}}(ZnHl)-COOR$ reagirt, indem die Gruppe OC_2H_5 durch den zweiten Rest des Halogensäureesters ersetzt wird:

$$\overset{H}{\underset{OC_2H_5}{C}}(OZnHl)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR + \overset{x}{\underset{y}{C}}(ZnHl)-COOR = Zn\left\langle\begin{matrix}Hl\\OC_2H_5\end{matrix}\right. +$$

$$COOR-\overset{x}{\underset{y}{C}}-CH(OZnHl)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR.$$

Die auf solche Weise erhaltene Verbindung giebt nach Zersetzen mit Wasser den Ester der zweibasischen Monooxysäure:

$$COOR-\overset{x}{\underset{y}{C}}-CH(OH)-\overset{x}{\underset{y}{C}}-COOR.$$

Von den α-Halogensäureestern wurden von uns zur Reaction bis jetzt folgende benutzt: chloressigsaures, bromessigsaures, brompropionsaures, brombuttersaures, bromisobuttersaures und .bromisovaleriansaures Aethyl.

Es ist unnöthig, hier in die Einzelheiten der Darstellung der Oxysäuren selbst einzugehen, da dieselben in einer Reihe unserer Artikel in dem Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. und in den Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. dargelegt sind. Im Allgemeinen bestanden die Versuche darin, dass man das Gemenge eines Halogensäureesters mit einer Carbonylverbindung auf trocknes Zink zusammengoss und dann sich selbst bis zum Verschwinden des Geruchs der reagirenden Körper überliess, was immer von einer bedeutenden Verdickung des Gemisches begleitet war; darauf wurden Wasser und verdünnte Schwefelsäure zugegossen; der Ester der Oxysäure schwamm dann auf der wässrigen Flüssigkeit.

Die Zeit des Reactionsverlaufs und die Ausbeute an den Oxysäuren oder deren Estern waren bei verschiedenen Estern und verschiedenen Carbonylverbindungen sehr verschieden. Der Uebersichtlichkeit halber führe ich diese Data in der folgenden Tabelle an, in welcher die erste Spalte die Namen der Halogensäureester, die zweite die Namen der Carbonylverbindungen, die dritte die Zeit des Reactionsverlaufs, die vierte die Ausbeuten an den Oxysäuren oder deren Estern und die fünfte die Namen der Forscher, die die Säuren untersuchten, enthält.

Monochloressigsäureester	Diäthylketon[1]	3 Monate	87 % der Säure	S. Reformatsky
	Methylpropylketon[1]	2 1/2 Monate	50 % der Säure	
	Dipropylketon[1]	3 Monate	95 % der rohen Säure	
	Acetaldehyd[2]	Die Bildung der Oxysäuren fand nicht statt		
	Propylaldehyd[2]			
	Isobutylaldehyd[2]			
	Oenanthol[2]			
	Benzaldehyd[2]			
	Ameisensäureester[3]	langes Erh.	anorm. Produkt	

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 22, 44.
[2]) Das. S. 194.
[3]) Nicht veröffentlichte Untersuchung.

Monobromessigsäureester	Benzaldehyd [1])	einige Std.	anorm. Produkt	G. Dain
	Ameisensäureester [1])	1 Monat	anorm. Produkt	S. Reformatsky
Jodessigsäureester	Aceton [2])	unbeob.	unbeobachtet	
α-Brompropionsäureester	Aceton [3])	1 Monat	28 % der Säure	A. Gilarof
	Isobutylaldehyd [11])	10 Tage	41 % der Säure	A. Pospech
	Benzaldehyd [11])	½ Stunde	78,5 % der Säure	G. Dain
	Ameisensäureester [3])	3 Tage	41,4 % d. reinen Esters	S. Reformat
α-Brombuttersäureester (norm.)	Aceton [11])	9 Tage	39 % eines Gemenges der Säuren, die noch nicht untersucht sind	L. Andre
	Benzaldehyd [4])	2—3 Tage	52 % der Säure	
α-Bromisobuttersäure	Aceton [5])	7 Tage	25 % der Säure	S. Reformatsk
	Methyläthylketon			B Plesconos
			eine geringe Ausbeute u. kein reines Produkt	A. Pospecho
	Dipropylketon		eine sehr geringe Ausbeute an irgend einer Säure	J. Kukulesc
	Acetophenon		do.	A. Pospech
	Benzophenon		do.	J. Kukules
	Acetaldehyd [6])	2 Tage	76 % d. rohen u. 55 % d. reinen Säure	M. Effrussi
	Propylaldehyd [11])	2—3 Tage	24 % d. rohen Säure	Schischkow
	Isobutylaldehyd [7])	7—9 Tage	58 % der Säure	S. Reformats
	Isovaleraldehyd [8])	7—8 Tage	65 % der Säure	J. Kukulesc
	Oenanthol [8])	8 Tage	25 % d. verseift. Esters	A. Barylowit
	Benzaldehyd [10])	1 Tag	78 % der Säure	G. Dain
	Salicylaldehyd	die Reaction fand nicht statt		Seeland
	Furfurol [11])	1 Monat	61,5 % des Esters	G. Dain
	Ameisensäureester [11])	bis jetzt ist nur Bildung der Tetramethyloxyglutarsäure bewiesen		J. Michailen
α-Bromisovaleriansäureester	Aceton [11])	7 Tage	50 % des Esters	K. Alperowit
	Benzaldehyd [11])	1 Tag	59,5 % der Säure	G. Dain

[1]) Nicht veröffentlichte Untersuchung.
[2]) Journ. d. russ. chem. Ges. 28, 501. [3]) Das. S. 149; Ber. 28, 3262.
[4]) Das. S. 283. [5]) Das. 27, 568; Ber. 28, 2838. [6]) Das. 28, 600.
[7]) Das. S. 24; Ber. 28, 2842. [8]) Das. S. 293. [9]) Das. S. 360.
[10]) Das. S. 159.
[11]) Nicht veröffentlichte Untersuchung.

Aus dieser Tabelle sehen wir, dass bei Ketonen die besten Ausbeuten mit Chloressigsäureester erhalten wurden, und dass dagegen derselbe mit Aldehyden zur Bildung der Oxysäure nicht führte. Was die Ester der übrigen Halogensäuren betrifft, so beobachtet man hier die umgekehrte Erscheinung: mit Ketonen reagiren sie sehr schlecht, Aceton freilich ausgenommen, mit welchem einige (Brompropion- und Bromisobuttersäureester) nicht allzu unbefriedigende Ausbeuten (39 %, 25 %) geben, dagegen mit Aldehyden, und vor Allem mit Benzaldehyd, treten sie sehr leicht in Reaction und geben gute Ausbeuten.

Welche Schlüsse kann man nun bezüglich des Einflusses der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen auf den Reactionsverlauf machen? Um diese Frage zu beantworten, halten wir uns zuerst an die Sätze, welche Prof. C. A. Bischoff[1]) durch seine Untersuchungen über die Halogensäureester begründete. Er weist nach, dass die Anhäufung der Methylgruppen einen anormalen Reactionsverlauf bedingt, was man bei Reactionen mit Bromisobuttersäureester beobachtet und was umgekehrt mit Bromderivaten der Essigsäure, der Propionsäure und der normalen Buttersäure nicht stattfindet. Von diesem Standpunkte aus müssten wir erwarten, dass, je mehr von Methylgruppen man in eine Verbindung einzuführen versucht, desto schwieriger die Verbindung sich bilde, da desto leichter die Abweichungen von der zu erwartenden Reaction sein müssten. Oder wenn wir zu den Beispielen übergehen, die schlechtesten Ausbeuten an der Oxysäure (dem normalen Reactionsprodukte) müssten bei der Wechselwirkung zwischen Bromisobuttersäureester und Aceton erhalten werden, da das Produkt dieser Reaction die Tetramethyläthylenmilchsäure sein muss; glatter müsste die Reaction dieses Esters mit Propylaldehyd verlaufen, da hier die Trimethyläthylenmilchsäure entstehen soll. Ferner, mit Aceton müsste glatter Brompropionsäureester und noch glatter Bromessigsäureester reagiren, und noch bessere Ausbeuten müsste man bei der Reaction mit Acetaldehyd, besonders wenn darauf Bromessigsäureester einwirkt, erwarten.

Bei den Reactionen mit Aceton bestätigt sich, wie es scheint, der oben erwähnte Satz nicht: die Ausbeuten an der

---

[1]) Nicht veröffentlichte Untersuchung.

Oxysäure bei Brompropionseester und bei Bromisobuttersäureester sind fast gleich (28 % und 25 %); was die Reactionen mit Acetaldehyd betrifft, so beobachtet man hier die umgekehrte Regelmässigkeit: bei Bromessigsäureester bildet sich die Oxysäure gar nicht oder fast gar nicht, dagegen bei Bromisobuttersäureester beträgt die Ausbeute an reiner Oxysäure 45 %.

Wie es scheint, ist in unserer Reaction vor Allem von Bedeutung der Grad der Hydrogenisirung desjenigen Kohlenstoffatoms, bei welchem das alkoholische Hydroxyl steht, d. h. die bezüglichen Regelmässigkeiten muss man gesondert bei secundären und tertiären Säuren aufsuchen. Aber für Schlüsse bezüglich der tertiären Oxysäuren ist das vorhandene Versuchsmaterial noch zu ungenügend; wir wissen bis jetzt nur, dass Ester der Jodessigsäure, der Brompropionsäure, der normalen Brombuttersäure, der Bromisobuttersäure, der Bromvaleriansäure mit Aceton reagiren und ziemlich gleiche Ausbeuten an den Oxysäuren geben, dass aber mit complicirteren aliphatischen Ketonen nur Chloressigsäureester eine gute Ausbeute giebt, und dagegen Bromisobuttersäureester nur eine sehr geringe, so dass es gar nicht gelang, wegen der Menge der Nebenprodukte die Oxysäuren davon zu trennen.

Indem wir zu den secundären β-Oxysäuren übergehen, die wir mit Aldehyden darstellten, müssen wir vor Allem die Reactionen mit Benzaldehyd hervorheben, bei welchen im Allgemeinen ein rascher Reactionsverlauf und gute Ausbeuten beobachtet wurden, ausgenommen die Reaction mit Halogenessigsäureester, wo die Oxysäure nicht erhalten wurde. Die beste Ausbeute wurde bei der Reaction des Benzaldehyds mit Brompropionsäureester (78,5 %) und Bromisobuttersäureester (78 %) erhalten, dann folgen Bromvalerinsäureester (Ausbeute = 59,5 %) und endlich Brombuttersäureester (Ausbeute = 52 %). Wie man sieht, war in diesem Falle die günstigste Bedingung die Anwesenheit von einer oder zwei Methylgruppen, die an demselben Kohlenstoff, wie das Carboxyl, stehen; dagegen die Anwesenheit des Radicals Aethyl an dieser Stelle bedingte eine verhältnissmässige Verminderung der Ausbeute an Oxysäure.

Bei den Reactionen mit aliphatischen Aldehyden fanden wir, dass 1. Halogenessigsäureester mit denselben zur Bildung der Oxysäure nicht führt und dass 2. die übrigen Ester die

Oxysäure desto reichlicher liefern, je complicirter der Ester ist: so giebt Brompropionsäureester 41 %, Bromisobuttersäureester 58 %.

In wie weit die Complicirtheit eines Aldehyds auf den Reactionsverlauf Einfluss hat, darüber kann man zu keinem sicheren Schlusse kommen. Zum Beispiel, bei der Rection mit Bromisobuttersäureester sind für verschiedene Aldehyde folgende Ausbeuten erhalten: für Acetaldehyd 55 %, Propylaldehyd 24 %, Isobutyraldehyd 58 %, Isovaleraldehyd 65 %, Oenanthol 25 %.

Indem wir Alles, was soeben von den Ausbeuten und dem Reactionsverlaufe gesagt ist, zusammenstellen, so können wir, wie es scheint, nur zu dem einzigen Schlusse kommen, dass man jetzt noch keine bestimmte Verallgemeinerung bezüglich des dynamischen Einflusses, den die verschiedenen Gruppen auf den Reactionsverlauf haben, machen kann.

Kiew, im November 1896.

Ueber den Zerfall der β-Monooxysäuren;

von

S. Reformatsky.

(Aus der organ. Abtheilung des chem. Universitäts-Laboratoriums zu Kiew.)

Sehr charakteristisch für die β-Oxysäuren ist ihre Zersetzung in Wasser und eine ungesättigte Säure, indem für die Bildung des Wassers das Hydroxyl den Wasserstoff immer nur von dem benachbarten Kohlenstoffatom, nie aber von der Methylgruppe, nimmt, z. B. $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C.OH-CH_2-COOH = H_2O$
$+ \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!\!>\!C{=}CH-COOH$; in dem Falle aber, wenn die benachbarten Atome nicht hydrogenisirt sind, oder das eine nicht hydrogenisirt ist, das andere die Methylgruppe führt, zerfällt eine solche Säure in Aldehyd und eine Säure der Reihe $C_nH_{2n}O_2$; z. B.:

$$CH_3-CH.OH-C(C_2H_5)_2-COOH = CH_3-COH + CH(C_2H_5)_2-COOH.$$

Nur für eine einzige Säure, nämlich β-Phenyläthylenmilchsäure[1]) wurde schon vor Jahren constatirt, dass beim Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure ausser Zimmtsäure noch eine kleine Menge Styrol sich bildet, welches wahrscheinlich durch Abspaltung des Kohlensäureanhydrids von der Zimmtsäure entsteht. Das ist alles, was von den hierauf bezüglichen Thatsachen bekannt war, ehe wir unsere Untersuchung unternahmen.

Nachdem wir eine Reihe der neuen Oxysäuren[2]) gewonnen hatten, konnten wir selbstverständlich nicht unterlassen, unsere Aufmerksamkeit auch auf deren Zerfall unter dem Einflusse der Schwefelsäure zu richten. Als Resultat dieser Untersuchung stellte es sich heraus, dass für die meisten β-Oxysäuren die Regel von deren Uebergang in ungesättigte Säuren unverändert bleibt; aber in einzelnen Fällen wird daneben die Bildung der ungesättigten Alkohole, ungesättigten Kohlenwasserstoffe und, was besonders unerwartet war, die Bildung der γ-Laktone beobachtet.

Um die gewonnenen Resultate übersichtlicher darzustellen, führe ich sie, zusammen mit den früher bekannten Thatsachen, in der folgenden Tabelle an. Die erste Spalte enthält die rationellen Formeln der untersuchten Oxysäuren, die zweite die Namen der Spaltungsprodukte durch Einwirkung der Schwefelsäure, die dritte die Spaltungsprodukte beim Erhitzen und die vierte die Produkte der Einwirkung von Jodwasserstoff.

$CH_2(OH).CH_2.COOH$	Acrylsäure	Acrylsäure	—
$CH_3.CH(OH).CH_2.COOH$	—	Crotonsäure	—
$CH_3.CH(OH).CH(CH_3).COOH$	—	Methylcroton-säure	Methylcrota säure
$CH_3.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Aldehyd u. Säure	Aldehyd u. Säure	—
$CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5).COOH$	—	Aethylcroton-säure	—
$CH_3.CH(OH).C(C_2H_5)_2.COOH$	—	Aldehyd u. Säure	—
$CH_3.CH(OH).C(CH_3)(C_3H_7).COOH$	—	Aldehyd u. Säure	—
$(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Lacton u. Kohlenwasserst.	—	Lacton u. Kohlenwasse
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Lacton	—	—
$C_2H_5.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Lacton	—	—
$(CH_3)_2CH.CH(OH).CH(CH_3).COOH$	Lacton u. unges. Säure	—	—

[1]) Erlenmeyer, Ber. 13, 300.

[2]) Siehe vorigen Artikel.

$_3.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Lacton	Aldehyd u. Säure	Lacton
$_5.CH(OH).CH_2.COOH$	Zimmtsäure u. Styrol	Zimmtsäure	—
$_5.CH(OH).C(CH_3)_2.COOH$	ungesättigter Kohlenwasserst.	ungesättigter Kohlenwasserst.	ungesättigter Kohlenwasserst.
$_5.CH(OH).CH(CH_3).COOH$	do.	unges. Kohlenwasserstoff und daneben Aldehyd u. Säure	— — — —
$_5.CH(OH).CH(C_3H_7).COOH$	do.	ungesättigter Kohlenwasserst.	— —
$_5.CH(OH).CH(C_2H_5).COOH$	ungesättigter Kohlenwasserst.	ungesättigter Kohlenwasserst.	— —
	Tertiäre Oxysäuren.[1]		
$_3)_2.C(OH).CH_2.COOH$	ungesätt. Säure	—	—
$_3)(C_3H_7).C(OH).CH_2.COOH$	do.	—	—
$_5)_2.C(OH).CH_2.COOH$	do.	—	—
$_7)_2.C(OH).CH_2.COOH$	do.	—	—
$_3)_2CH.C(CH_3)(OH).CH_2.COOH$	Lacton	—	—
$_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.COOH$	Alkohol und ungesättigter Kohlenwasserst.	—	Alkohol und ungesättigter Kohlenwasserst.
$_3)_2.C(OH).CH(C_3H_7).COOH$	Alkohol und ungesätt. Säure	—	—

Aus dieser Tabelle sieht man, dass das Verhalten der Schwefelsäure für neunzehn β-Oxysäuren untersucht ist.

1. Sieben davon erfuhren Zersetzung unter Bildung einer ungesättigten Säure; wenn man aber die von mir vorgeschlagene[2]) Erklärung bezüglich des Mechanismus der Bildung von Lactonen annimmt, so muss auch diese Zersetzung der nämlichen Gruppe zugezählt werden; und da Lactone von den sechs Säuren gebildet wurden, so folgt, dass von den 19 β-Oxysäuren 13, also eine überwiegende Menge, die ungesättigte Säure ergaben.

2. Von den übrigen sechs Oxysäuren bildeten vier einen ungesättigten Kohlenwasserstoff.

3. Eine Oxysäure gab einen Aldehyd und eine gesättigte Säure.

4. Eine Säure gab einen tertiären Alkohol und einen Kohlenwasserstoff.

---

[1]) Für die ersten vier Säuren wurden von mir die Nebenprodukte der Einwirkung von Schwefelsäure nicht untersucht, aber soviel ich mich erinnere, reagirten einige derselben neutral.

[2]) Ber. 28, 2845. Ich glaube, dass man auch hier die vorläufige Bildung einer ungesättigten Säure, aber nicht αβ-, sondern βγ-Säure, annehmen muss.

5. Ausserdem bildete sich in dem einen Falle zugleich mit einer ungesättigten Säure auch ein Kohlenwasserstoff, und in dem anderen wurde anstatt eines Kohlenwasserstoffs als Nebenprodukt ein tertiärer Alkohol gebildet.

Wenn wir die Aufmerksamkeit auf Abhängigkeit der bezüglichen Spaltungsprodukte der β-Oxysäuren von der Structur der Säuren richten, so bemerken wir folgendes:

a) Von den sieben Säuren, welche eine ungesättigte Säure bildeten, haben sechs die Gruppe $-CH_2.COOH$ und nur eine die Gruppe $-CH.COOH$.

b) Von den sechs Säuren, die zur Bildung der Lactone führten, haben vier kein Wasserstoffatom in α-Stellung, aber dafür die Gruppen CH oder CH_2 in γ-Stellung; von den übrigen zwei Säuren hat die eine,

$$(CH_3)_2CH-CH(OH)-CH(CH_3)-COOH,$$

die Gruppe CH sowohl in α- als in γ-Stellung, und daher verläuft hier die Reaction in zwei Richtungen: es bildet sich eine ungesättigte αβ-Säure zugleich mit einem Lacton (d. h. zunächst eine βγ-Säure). Die letzte von den sechs Säuren,

$$(CH_3)(C_3H_7)-C(OH)-CH_2-COOH,$$

hat in α-Stellung die Gruppe CH_2, und in γ-Stellung die Gruppe $-CH$.

c) Einen Alkohol geben nur die tertiären Oxysäuren, und zwar diejenigen, welche entweder keinen Wasserstoff in γ-Stellung, oder aber in dieser Stellung die Methylgruppe haben.

d) Nur Kohlenwasserstoff liefern diejenigen Oxysäuren, in welchen die Gruppe $C_6H_5.CH(OH)$ vorhanden ist, d. h. die secundären aromatischen, und zwar unter der Bedingung, dass in α-Stellung die Methylengruppe nicht vorhanden ist; eine solche Spaltung findet bei vier Säuren statt. Wenn aber in α-Stellung zugleich die Methylengruppe sich findet, so bildet sich neben einem Kohlenwasserstoff auch eine ungesättigte Säure.

Wir sehen also, dass durch Einwirkung der Schwefelsäure auf β-Monooxysäuren dieselben meistens Wasser verlieren und in ungesättigte Säuren übergehen, indem zur Bildung des Wassers mit dem Hydroxyl sich derjenige Wasserstoff, der die α- oder γ-Stellung einnimmt, abspaltet; diese beiden Stellungen sind hier gleichgültig; aber im letzten Falle lagern sich ungesättigte βγ-Säuren in γ-Lactone um.

Wenn Wasserstoff weder in der α-, noch γ-Stellung vorhanden ist, so findet bei den aliphatischen Oxysäuren die Spaltung in einen Aldehyd und eine ungesättigte Säure statt, bei den aromatischen dagegen (C_6H_5 in γ-Stellung) bildet sich ein Kohlenwasserstoff; die tertiären Oxysäuren geben unter diesen Bedingungen einen Alkohol und einen Kohlenwasserstoff.

Von den secundären Oxysäuren, die in α-Stellung die Gruppe —CH haben, geben nur dienigen keine ungesättigte Säure, welche die Gruppe $C_6H_5.CH(OH)$ enthalten; bei der Einwirkung der Schwefelsäure zerfallen diese in Kohlensäureanhydrid und einen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-8}.

Kiew, im November 1896.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

40. C. Stoehr: Ueber Pyrazine und Piperazine.

VI. Abhandlung.

P. Brandes und C. Stoehr: Ueber die Bildung von Pyrazin und Homologen aus Traubenzucker und Ammoniak.

Das Auftreten organischer Basen unter den Produkten der alkoholischen Gährung wurde zuerst von Krämer und Pinner[1]) beobachtet. Im Jahre 1869 begegneten sie unter den hochsiedenden Alkoholen, in den Fuselölen, einer flüchtigen alkalischen Substanz, welche sie für identisch erachteten mit Aldehydcollidin, $C_8H_{11}N$. Zehn Jahre später — im Jahre 1879 — zeigte H. Schrötter[2]) die Gegenwart von Angehörigen einer anderen Körperklasse in den höher siedenden Antheilen des Fuselöls aus Runkelrübenmelasse. Er isolirte daraus ein zwischen 180°—220° siedendes Basengemisch, in welchem er mindestens zwei verschiedene basische Individuen annimmt aus der Klasse der Diazine und von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_8H_{12}N_2$, resp. $C_{10}H_{16}N_2$.

---

[1]) Ber. 2, 401; 3, 75. [2]) Das. 12, 1481.

In neuerer Zeit haben Ordonneau[1]), Morin[2]), Lindet[3]) u. A. m. diesen Fuselbasen ihre Aufmerksamkeit geschenkt, namentlich hat Morin diese Diazine aus Fuselöl zum Gegenstand seiner Untersuchungen gemacht. Von den höheren Alkoholen trennte er durch geeignete Manipulationen ein zwischen 155° und 220° siedendes Basengemenge und zerlegte dasselbe durch fortgesetzte fractionirte Destillation in drei Hauptfractionen, entsprechend drei individuell verschiedenen Basen mit den Siedepunkten 155°—160°, 171°—172° und 185°—190°. Das Hauptprodukt bildete die Base vom Siedepunkt 171°—172°. Sie allein wurde einer eingehenderen Untersuchung unterworfen, ohne dass es Morin gelang, einen Einblick zu gewinnen in die Constitution dieser Substanz. Nur ihre Zusammensetzung konnte ermittelt werden; die analytische Untersuchung, sowie die Dampfdichtebestimmung führten zur Formel $C_7H_{10}N_2$.

Andererseits haben Scichilone und Denaro[4]) aus Mannit durch Destillation mit Salmiak ein Diazin — genannt Mannitin — von ähnlichem Siedepunkt (170°) erhalten, dem sie die Formel $C_6H_8N_2$ beilegen, und Tanret[5]) stellte aus Traubenzucker und Ammoniak durch Erhitzen auf 100° solche Diazine dar, welche er als „Glucosine" bezeichnete. Seinem α-Glucosin, Siedep. 136°, sollte die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$, einer zweiten, als β-Glucosin unterschiedenen Base vom Siedepunkt 155°—160° die Formel $C_7H_{10}N_2$ zukommen. Ueber die Constitution seiner Basen konnte auch Tanret keine Anhaltspunkte gewinnen, doch erklärte er nachträglich[6]), nach Erscheinen der Abhandlung Morin's, sein β-Glucosin als genau übereinstimmend mit dessen Base gleicher Zusammensetzung vom Siedep. 171°—172°, ohne die beträchtliche Differenz (ca. 15°) in den Siedepunkten, desgleichen in den spec. Gew. der beiden Substanzen zu berücksichtigen.

Als höchst wahrscheinlich durfte es nun betrachtet werden, dass diese aus Traubenzucker einerseits bei der Gährung,

---

[1]) Compt. rend. 102, 217; Bull. 45, (1886) 333.

[2]) Compt. rend. 106, 360. [3]) Das S. 280.

[4]) Ber. 16, (1883), 426 Ref.; Gazz. 12, 416.

[5]) Bull. 44, 103; Compt. rend. 100, (1885), 1540.

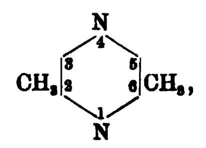
[6]) Compt. rend. 106, 418.

andererseits unter der Einwirkung von Ammoniak bei höherer Temperatur gebildeten Diazine ein und derselben Körperklasse zugehörten und dass diese Körperklasse die Pyrazine seien, eine Vermuthung, welcher der eine von uns schon früher[1]) Ausdruck verliehen hat. Unter dieser Voraussetzung trugen jedoch die auf diesem Gebiete vorliegenden Angaben vielfach Widersprüche in sich, und es erschien uns daher vor allem wünschenswerth, diese Traubenzuckerbasen selbst kennen zu lernen. Waren dieselben in der That Pyrazine, so konnte dem bei 136° siedenden α-Glucosin nicht die Formel $C_6H_8N_2$ zukommen, sondern es musste identisch sein mit dem synthetisch dargestellten Monomethylpyrazin[2]), $C_5H_6N_2$, die Base $C_7H_{10}N_2$, Siedep. 171°—172°, von Morin durfte als identisch angesehen werden mit unserem synthetisch gewonnenen Trimethylpyrazin[3]), $C_7H_{10}N_2$, Siedep. 171°—172°, dagegen musste die von Tanret angenommene Identität seines β-Glucosins mit dieser Base sich als hinfällig erweisen, dieses β-Glucosin vielmehr aufgefasst werden als ein dimethylirtes Pyrazin, wahrscheinlich als das 2,5-Dimethylpyrazin, demnach ihm nicht die Formel $C_7H_{10}N_2$ zukommt, sondern die Formel $C_6H_8N_2$.

Diese Annahmen haben sich als zutreffend erwiesen, namentlich hat es sich gezeigt, dass die Angaben Tanret's nicht bestätigt werden können. Sein α-Glucosin bildet einen Hauptbestandtheil der Basen aus Traubenzucker und Ammoniak, besitzt den angeführten Siedepunkt, nicht aber die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$, sondern $C_5H_6N_2$, ist also das kohlenstoffärmere, niedere Homologe und wurde vollkommen und in allen seinen Eigenschaften als identisch befunden mit Monomethylpyrazin, wie im Folgenden gezeigt werden soll. Ebenso wenig kommt seinem β-Glucosin die Zusammensetzung $C_7H_{10}N_2$ zu; auch dieses entspricht der kohlenstoffärmeren Formel $C_6H_8N_2$, ist in reinem Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig, sondern fest, krystallinisch und stellt das zweite der drei möglichen Dimethylpyrazine dar, wahrscheinlich von der Constitution

---

[1]) Dies. Journ. [2] 47, 449.
[2]) Das. 51, (1895), 468.
[3]) Das. 53, 501.



so dass nunmehr sämmtliche methylirte Pyrazine bekannt sind, bis auf die unsymmetrisch dimethylirte Base. Neben diesem festen Dimethylpyrazin scheint auch das bekannte flüssige 2,5-Dimethylpyrazin aufzutreten, allerdings nur in so geringer Menge, dass seine Gegenwart bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Höhere Homologe jedoch treten nicht auf; ihre Anwesenheit kann nach unseren Versuchen mit Bestimmtheit als ausgeschlossen bezeichnet werden.

Dagegen gelang es uns, die Stammsubstanz der Pyrazinbasen, das Pyrazin selbst, in diesen Basen aus Traubenzucker aufzufinden, daneben auch den Stammkörper der Pyridinbasen, das Pyridin. Beide finden sich nebeneinander in den ersten Fractionen des rohen Basengemisches; Homologe des Pyridins werden nicht gebildet. Dieses Auftreten von Pyridin, seine Beimengung zu den „Glucosinen“ scheint Tanret übersehen zu haben; denn nur so ist es erklärlich, wie er so völlig abweichende analytische Resultate erhalten konnte.

Pyridin und Pyrazinbasen also treten als Produkte der Einwirkung von concentrirtem Ammoniak auf Traubenzucker auf.

Im Wesentlichen besteht das Einwirkungsprodukt aus den Diazinen. Ihre Bildung muss erfolgen durch Zerreissen der sechsgliedrigen Kohlenstoffkette des Traubenzuckers in zwei- und dreigliedrige Bruchstücke unter der Einwirkung von Ammoniak bei erhöhter Temperatur. Die Temperatur, welche diesen Zerfall des Traubenzuckermoleküls veranlasst, ist eine verhältnissmässig niedrige, es ist die Wasserbadtemperatur; auch sonst wurde ja dieser leichte Zerfall des stark mit Sauerstoff beladenen Zuckermoleküls vielfach beobachtet, unter dem Andrang weiteren Sauerstoffs bei der Oxydation, sowie namentlich auch bei der Einwirkung von Alkali. Ob der Entstehung von Pyrazinen etwa die Bildung von Milchsäure und deren Zerfall in Aldehyd vorausgeht, bleibt dahin gestellt.

Angesichts der Thatsachen, dass das α-Glucosin Tanret's sich als Methylpyrazin erwiesen hat, dass das β-Glucosin ein

Dimethylpyrazin ist, wird die Wahrscheinlichkeit fast zur Gewissheit, dass auch die aus Fuselöl isolirte Base Morin's vom Siedep. 171°—172° identisch ist mit dem gleich zusammengesetzten Trimethylpyrazin, mit welchem es völlige Uebereinstimmung aufweist im Siedepunkt, im spec. Gew., hinsichtlich seiner Mischbarkeit mit Wasser u. s. w. Auch die übrigen Angaben Morin's, namentlich jene über das Platinsalz und dessen Veränderlichkeit, weisen auf diese Identität hin, doch sind diese Angaben theilweise lückenhaft oder zu unbestimmt, um einen sicheren Schluss zu rechtfertigen. In den beiden anderen Fuselbasen Morin's vom Siedep. 155°—160° und 185°—190° könnte dann das 2,5-Dimethylpyrazin, resp. das Dimethyläthylpyrazin, $C_8H_{12}N_2$, erblickt werden. Endlich noch erscheint die Annahme gerechtfertigt, auch Schroetter's Base $C_8H_{12}N_2$ als dieses Dimethyläthylpyrazin zu betrachten und seine zweite Base, $C_{10}H_{16}N_2$, aufzufassen vielleicht als ein Dimethyldiäthylpyrazin.

Dagegen lässt sich über das sog. Mannitin kein Urtheil gewinnen. Sein Siedep. 170° weist auf Trimethylpyrazin hin; damit steht aber seine Zusammensetzung $C_6H_8N_2$ im Widerspruch. Bei einem Versuch, die Base aus Mannit durch Destillation mit Salmiak darzustellen, konnte nur so viel Base erhalten werden, um die Bildung einer solchen mit Hülfe von Sublimat festzustellen. Aus 200 Grm. Mannit resultirte etwa $^1/_4$ Grm. eines in Wasser schwer, in salzsäurehaltigem Wasser leicht löslichen, nadelförmig krystallisirten Quecksilbersalzes, welches beim Zerlegen mit Kali intensiv den Geruch nach Pyridinbasen entwickelte; soweit dieser Geruch ein Urtheil zulässt, dürfte es sich um Picolin oder Lutidin handeln. Pyrazine konnten nicht constatirt werden, dagegen nicht unbeträchtliche Menge eines in Wasser schwer löslichen, darin untersinkenden, nicht basischen Oeles, welches intensiv nach Acetophenon roch.

Schliesslich ist noch zu erwähnen, dass von hygienischer Seite auf die Gegenwart dieser organischen Basen in den Alkoholen des Handels hingewiesen und ihnen eine toxische Wirkung zugeschrieben wurde. Nach Versuchen im hiesigen pharmakologischen Institut ist die Wirkung der Pyrazine allerdings eine toxische, doch gehören schon beträchtliche Dosen

dazu, sie hervorzubringen, mindestens 1 Grm. und mehr, um am Kaninchen einen lähmungsartigen Zustand hervorzurufen, der in seinem Verlauf ähnliche Erscheinungen bietet, wie sie Wurtz[1]) bei der Base $C_7H_{10}N_2$ von Morin am Meerschweinchen und Kaninchen beobachtet hat: taumelnde Bewegungen, häufiges Uriniren, Pupillenverengerung im ersten, Pupillenerweiterung im zweiten Stadium etc. Diese Aehnlichkeit in der physiologischen Wirkung darf als eine Ergänzung der oben angeführten chemischen Gründe für die Zugehörigkeit der Morin'schen Fuselbase $C_7H_{10}N_2$ zur Pyrazinreihe angesehen werden. Unter diesen Umständen kann jedoch bei der geringfügigen Quantität dieser Basen in den Fuselölen (einige wenige Gramm im Hectoliter)[2]) von einer toxischen Wirkung derselben in den Alkoholen des Handels keine Rede sein.

Darstellung der Basen aus Traubenzucker.

Zur Darstellung der Basen wurden 6 Gewichtstheile Traubenzucker mit 10 Gewichtstheilen 25procent. Ammoniak während 35 Stunden auf 100° erhitzt. Das Reactionsprodukt war eine homogene, braune bis schwarzbraune, dickliche Flüssigkeit, welche noch starken Ueberschuss an Ammoniak enthielt. Zunächst wurde das Ganze für sich, dann unter Zusatz von Kali der Destillation unterworfen; im wasserklaren Destillat mussten neben Ammoniak alle flüchtigen Basen enthalten sein. Um letztere zu isoliren und gleichzeitig das Ammoniak zu entfernen, wurde in dem Destillate nach und nach festes Aetzkali zur Lösung gebracht. Auf der stark kalischen Lauge schied sich bald ein schwach gelbliches, basisches Oel ab, während Ströme von Ammoniak entwichen; unter Anwendung eines Rückflusskühlers konnte ohne Verlust an basischem Oel das Ammoniak durch Erhitzen auf dem Wasserbade noch vollständiger entfernt werden. Die auf der kalischen Lauge schwimmende Base wurde im Scheidetrichter abgehoben, ein weiterer Antheil mittelst Aether aus den Laugen ausgeschüttelt,

---

[1]) Compt. rend. 106, (1888) 363; siehe auch Dujardin-Beaumetz, das. S. 419.

[2]) Ordonneau, das. 102, 217; Bull. 45, 333; Morin, Zeitschr. analyt. Chem. 29, 351.

dem Aether wieder mittelst Salzsäure entzogen und nach Verjagen des in Wasser gelösten Aethers durch festes Kali aus der salzsauren Lösung in Freiheit gesetzt. Aus 1 Kilo Traubenzucker wurden auf diese Weise 25 Grm. über Stangenkali völlig von Wasser und Ammoniak befreite Base erhalten, also 2,5 % des angewandten Traubenzuckers, fast das doppelte der von Tanret erhaltenen Ausbeute — „gegen 1,5 %“. Dieses minder günstige Resultat Tanret's ist in der Art und Weise zu suchen, wie er die Basen isolirt hat. Ihrer Lösung in Mineralsäuren könnten dieselben durch Chloroform nicht entzogen werden, wie dies Tanret anzunehmen scheint.

Tanret's Basen siedeten zwischen 135° und 160°. Unsere Rohbase begann schon wenig über 100° zu sieden und ging vollständig über bis 155°. Alle einzelnen Fractionen waren in Wasser vollkommen löslich, mit Wasser mischbar. Schon der Geruch liess das Vorhandensein von Basen der Pyrazinreihe erkennen; daneben machte sich aber, namentlich in den ersten Fractionen, auch der charakteristische, penetrante Geruch des Pyridins unverkennbar bemerklich.

Die Fractionen — in Intervallen von 10°, resp. 5° aufgefangen — wurden einzeln mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure versetzt, und die berechnete Menge Sublimat in heisser, wässriger Lösung zugefügt. Sofort und noch in der Hitze fielen die schwer löslichen Pyrazinquecksilbersalze in feinen Nadeln aus; die abgekühlten Mutterlaugen schieden neben noch kleinen Mengen dieser die oft mehrere Centimeter langen, derben Nadeln eines weit leichter löslichen Quecksilbersalzes aus, welches sich als das Quecksilbersalz des Pyridins erwies. Namentlich aus den beiden ersten Fractionen (100° bis 120° und 120°—130°) konnte dieses bei ca. 175° schmelzende Salz erhalten werden (7 Grm., resp. 4 Grm.). Aber auch die Fraction 130°—135° und selbst die Fraction 135°—140° lieferten noch kleine Mengen des Salzes (3 Grm., resp. 2 Grm.) Dagegen konnte ein Quecksilbersalz irgend einer anderen Pyridinbase in keiner Fraction beobachtet.

Pyridin.

Insgesammt wurden 16 Grm. eines bei ca. 175° schmelzenden Quecksilbersalzes erhalten, entsprechend ca. 2 Grm.

Base (also ca. 8 % der Gesammtbase). Das mit Kali zerlegte Salz lieferte die freie Base. Sie wurde über Stangenkali entwässert und destillirte glatt zwischen 114°—116° über, war in Wasser in jedem Verhältniss löslich und erwies sich schon hierdurch, namentlich aber durch den charakteristischen Geruch als Pyridin.

0,1360 Grm. gaben 0,3753 Grm. CO_2 und 0,0806 Grm. H_2O.

	Berechnet für C_5H_5N:	Gefunden:
C	75,95	75,25 %
H	6,33	6,54 „.

Zur weiteren Identificirung wurden noch zwei Salze näher untersucht.

Das Quecksilbersalz, $C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$, krystallisirte in glänzenden, prismatischen Nadeln von beträchtlicher Länge und schmolz glatt und ohne Zersetzung bei 176° zu einer farblosen Flüssigkeit, zeigte also den gleichen Schmelzpunkt wie Pyridinquecksilbersalz.

0,3322 Grm. gaben 0,1072 Grm. CO_2 und 0,0342 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_5N.HCl.2HgCl_2$:	Gefunden:
C	9,13	8,79 %
H	0,91	1,14 „.

Das Pikrat, $C_5H_5N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirte in den schönen, goldfarbigen, langen Nadeln des Pyridinpikrats und schmolz ohne Zersetzung bei 165°—166°; ein zum Vergleich aus synthetischem Pyridin dargestelltes Pikrat zeigte genau den gleichen Schmelzpunkt.

0,1269 Grm. gaben 0,1992 Grm. CO_2 und 0,0340 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_5H_5N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
C	42,85	42,79 %
H	2,59	2,99 „.

Die Identität mit Pyridin ist damit zweifellos bewiesen.

Pyrazinbasen.

Die Untersuchung der zuerst ausgefallenen, auch in der Hitze sehr schwer löslichen Quecksilbersalze ergab die Anwesenheit von Pyrazin in den beiden ersten Fractionen, sowie von Methylpyrazin, aus welchem die übrigen Fractionen der Hauptsache nach bestanden bis auf die letzte Fraction,

welche noch ausserdem eine kleine Menge eines dimethylirten Pyrazins enthielt.

Pyrazin, $C_4H_4N_2$.

Das Pyrazin konnte isolirt werden aus dem schwer löslichen Quecksilbersalz der ersten Fraction bis 120°; einen kleinen Antheil lieferte auch noch die zweite Fraction, 120° bis 130°. Durch Destillation mit Kali wurde aus dem Quecksilbersalze die Base in Freiheit gesetzt, deren charakteristischer Geruch schon das Pyrazin kenntlich machte. Die Menge war freilich nicht beträchtlich genug, um eine vollkommene Reinigung, namentlich von beigemengtem Methylpyrazin zu erzielen. Indes gelang es leicht, die Gegenwart des Pyrazins unzweifelhaft darzuthun mit Hülfe des sehr charakteristischen Goldsalzes. Dieses Goldsalz des Pyrazins ist im Gegensatz zu jenem des Methylpyrazins auch in stark salzsaurer Lösung in der Kälte schwer löslich, und liess sich daher leicht völlig rein gewinnen. Es schied sich in schönen, glänzenden Blättchen aus, welche bei 243°—244° unter Zersetzung und Gasentwicklung schmolzen. Der Schmelzpunkt des normalen Goldsalzes von Pyrazin wurde früher bei 245° gefunden.

0,1508 Grm., lufttrocken, hinterliessen bei directem Glühen 0,0701 Grm. metallisches Gold.

	Berechnet für $C_4H_4N_2.HCl.AuCl_3$:	Gefunden:
Au	46,88	46,64 %.

Durch Wasser wurde dieses normale Salz schon in der Kälte, rasch beim Erhitzen übergeführt in das

modificirte Goldsalz, $C_4H_4N_2 . AuCl_3$, welches in Wasser schwer löslich sich erwies und aus seiner heissen, wässrigen Lösung in glänzenden, äusserst dünnen, blättrigen Krystallen von hell lichtgelber Farbe sich ausschied.

0,1514 Grm., lufttrocken, verloren beim Trocknen im Dampftrockenschrank 0,0001 Grm. und hinterliessen 0,0777 Grm. metallisches Gold beim directen Glühen.

	Berechnet für $C_4H_4N_2.AuCl_3$:	Gefunden:
Au	51,31	51,35 %.

Ferner konnte die Bildung der charakteristischen, schön blau gefärbten, durch ihre Schwerlöslichkeit ausgezeichneten

Verbindung mit Kupfersulfat, welche dem Pyrazin eigen ist, beobachtet, das Vorhandensein also dieser Base durch vorstehende Versuche unzweifelhaft dargethan werden.

Methylpyrazin, $C_5H_6N_2$.

Wie bereits erwähnt, bildet dieses einfach methylirte Pyrazin einen Hauptbestandtheil der Basen aus Traubenzucker und Ammoniak. Es ist das α-Glucosin Tanret's, welchem er freilich die Formel $C_6H_8N_2$ zuertheilt, statt $C_5H_6N_2$. Gleich dem Pyrazin wurde die Base mit Hülfe ihres bei 195° sich zersetzenden, auch in heissem Wasser schwer löslichen Quecksilbersalzes erhalten aus den Fractionen 130°—135° (23 Grm.), 135°—140° (am meisten, 45 Grm.), 140°—147° (15 Grm.) und der letzten Fraction (ca. 4 Grm.), zusammen also ca. 87 Grm. Diese lieferten beim Zerlegen mit Kali gegen 10 Grm. einer wasserfreien Base, welche glatt von 135°—137° siedete (Quecksilberfaden ganz im Dampf; 771 Mm. Barometerstand) und eine wasserklare, stark lichtbrechende, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit darstellte. Ihr spec. Gew. wurde bei 0° gefunden = 1,0444, bezogen auf Wasser von 4°. Synthetisches Methylpyrazin besitzt bei 0° das spec. Gew. 1,0441, bezogen auf Wasser von 4°. In ihrem Geruch gleicht die Substanz völlig dem Monomethylpyrazin aus der Methylpyrazincarbonsäure.[1])

0,1154 Grm. gaben 0,0718 Grm. H_2O und 0,2691 Grm. CO_2.
0,1289 Grm. lieferten 31,6 Ccm. N bei 758 Mm. und 15°.

	Berechnet für $C_5H_6N_2$:	Gefunden:
C	63,83	63,60 %
H	6,39	6,78 „
N	29,78	29,80 „
	100,00	100,18 %.

Das Quecksilbersalz bildet glänzende, prismatische Nadeln, welche sich bei 195° unter Gasentwicklung zersetzen.

Das Pikrat schmolz bei 131° zu einem rothgelben Oel, das beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrte.

Das normale Goldsalz schied sich zunächst ölig ab, wurde indess rasch krystallinisch. Es krystallisirte in schönen,

---

1) Dies. Journ. [2] 51, 463.

goldgelben Nädelchen, die bei 118° schmolzen; rascher erhitzt, trat das Schmelzen erst bei 122°—123° ein. Das durch Kochen mit Wasser aus diesem normalen Salze dargestellte

modificirte Goldsalz krystallisirte in mikroskopischen Nädelchen von lichtgelber Farbe und dem Schmelzp. 145°.

Das Jodmethylat bildet sich am schönsten aus der Base und Jodmethyl in der Kälte. Nach mehrtägigem Stehen hat sich das Ganze in eine feste, lichtgelbe, krystallinische Masse umgewandelt. Man wäscht mit kaltem absolutem Alkohol und krystallisirt dann unter Anwendung von Wärme aus diesem Lösungsmittel um. Hellgelbe Prismen vom Schmelzp. 128°.

Mit Jodäthyl findet die Vereinigung der Base weit träger und unvollständiger statt. Das Additionsprodukt schied sich aus dem Gemisch der Componenten zunächst ölförmig aus, wurde erst auf Zusatz von absolutem Alkohol und Aether fest und krystallirte aus absolutem Alkohol in gelblichen Nadeln. Tanret beschreibt das Jodäthylat seines α-Glucosins als perlmutterglänzende Blättchen. Unzweifelhaft geht aus Vorstehendem die Identität dieses sog. α-Glucosins mit Methylpyrazin hervor. Folgende kleine Tabelle möge zu übersichtlichem Vergleich dienen.

	Synthetisches Methylpyrazin aus der Methylpyrazin-carbonsäure[1])	Base $C_5H_6N_2$ aus Traubenzucker und Ammoniak	Tanret's α-Glucosin, $C_6H_8N_2$
Siedepunkt	135°	135°—137°	136°
Spec. Gew. bei 0°	1,0441	1,0444	1,032
Quecksilbersalz, Schmelzp. .	195°	195°	—
Pikrat, Schmelzp.	133°	131°	—
Norm. Goldsalz, Schmelzp. .	117°—118°	118°	—
Modific. Goldsalz, Schmelzp.	145°—146°	145°	—
Jodmethylat, Schmelzp. . .	129°—130°	128°	—

Dimethylpyrazin, $C_6H_8N_2$.

Nach Tanret soll sich neben dem α-Glucosin eine zweite, als β-Glucosin bezeichnete Base $C_7H_{10}N_2$ finden vom Siedep.

[1]) Dies. Journ. [2] 51, (1895) 463.

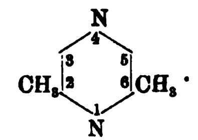
155°—160°. Eine Base von diesem Siedepunkt haben wir überhaupt nicht erhalten; unsere höchste Fraction ging bis 155° vollständig über. Dieser Siedepunkt wies allerdings auf das Vorhandensein eines höheren Homologen hin; am wahrscheinlichsten durfte 2,5-Dimethylpyrazin, Siedep. 155°, vermuthet werden. Doch zeigte schon die Analyse der Fraction 147°—155°, dass auch sie zum grossen Theil, zur Hälfte etwa, aus dem monomethylirten Pyrazin bestand.

1. 0,1397 Grm. lieferten 33,2 Ccm. N bei 777 Mm. und 15°.
2. 0,1441 Grm. lieferten 34,6 Ccm. N bei 769 Mm. und 14°.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_6H_8N_2$:	$C_5H_6N_2$:	1.	2.
N	25,92	29,78	28,45	28,61 %.

In der That konnte diese Base auch mit Hülfe ihres Quecksilbersalzes aus dieser unserer höchsten Fraction isolirt werden; erhalten wurden 4 Grm., entsprechend 0,6 Grm. $C_5H_6N_2$. Neben den feinen Nadeln des Methylpyrazin-Quecksilbersalzes vom Schmelzp. 195° wurde die Bildung eines zweiten Quecksilbersalzes von ganz anderem Aussehen und höherem Schmelzpunkt beobachtet, lebhaft glänzende, compacte, schwere Kryställchen von oktaëdrischem oder rhomboëdrischem Habitus, im Aussehen dem Quecksilbersalze des Pyrazins sehr ähnlich. Anfänglich wurde es auch dafür gehalten in der Annahme, dass dieser Bestandtheil unserer niedrigsten Fractionen sich in diese hochsiedenden Antheile verirrt habe. In dieser Annahme mussten wir noch bestärkt werden, als wir durch Zerlegen dieses Quecksilbersalzes mittelst Kali, Abdestilliren der Base und Abscheiden derselben aus dem wässrigen Destillate durch festes Aetzkali ein basisches Oel erhielten, das zwar im Geruch frappante Aehnlichkeit zeigte mit dem bekannten 2,5-Dimethylpyrazin, Siedep. 155°, jedoch bald krystallinisch wurde, sich umwandelte in prachtvolle, glänzende, wohl ausgebildete prismatische Krystalle, welche auf der kalischen Lauge schwammen und im Capillarröhrchen bei 47°—48°, gleich Pyrazin, zu einer wasserklaren Flüssigkeit schmolzen, beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrten und bei erneutem Erhitzen den gleichen Schmelzpunkt zeigten. Trotzdem ist die Base nicht Pyrazin, sondern besitzt die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$. Wir betrachten sie als das zweite der drei möglichen isomeren Dimethylpyrazine

und zwar aus verschiedenen, einstweilen hier nicht weiter zu erörternden Gründen als das 2,6-Dimethylpyrazin:



Diese Base lag nur in wenigen Decigrammen vor; ihrem ausgezeichneten Krystallisationsvermögen zumeist verdanken wir ihre Gewinnung in reinem Zustande. Zu einer Untersuchung der Base selbst reichte die geringe Menge nicht aus, wohl aber zur Darstellung einiger gut charakterisirten Salze.

Die freie Base ist in Wasser sehr leicht löslich, desgleichen in Alkohol und Aether. Sie verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch an der Luft und verbreitet dabei einen dem 2,5-Dimethylpyrazin täuschend ähnlichen Geruch.

Ihre krystallographische Untersuchung verdanken wir Hrn. Dr. A. F. Fock-Berlin, welcher uns folgende Mittheilung hierüber zugehen liess:

Krystallsystem: monoklin.

$a:b:c = 0{,}7678:1:?$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}$, ∞P und $q = \{011\} P\infty$.

Die farblosen, leichtflüchtigen Krystalle sind kurzprismatisch nach der Vertikalaxe, bis zu 2 Mm. lang und 1 Mm. dick. Die natürlichen Endflächen $q = \{011\}$ zeigen eine solche Rundung, dass die Messung unmöglich wird; dagegen giebt die Spaltungsform gute Reflexe.

	Beobachtet:
$m:m = (110):(1\bar{1}0)$	69° 50′
$m:c = (110):(001)$	70° 2′.

Spaltbarkeit vollkommen nach c {001}.

Ebenen der optischen Axen = Symmetrieebene.

Erste Mittellinie scheinbar ca. 7° gegen die Normale zur Basis c {001} im spitzen Winkel β geneigt.

$2E =$ ca. 86°.

Geneigte Dispersion schwach.

Von Salzen wurde in erster Linie das Goldsalz eingehender untersucht.

Das normale Goldsalz, $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3$, fällt aus der salzsauren Lösung der Base zunächst ölig, wird jedoch nach wenigen Augenblicken krystallinisch. In salzsäurehaltigem

Wasser löst es sich beim Erwärmen leicht und ohne Zersetzung und krystallisirt beim Abkühlen in glänzenden, streifigen, tief goldgelben Blättern oder prismatischen Nadeln, je nach der Concentration dieser Lösung. Aus verdünnteren Lösungen erhält man wohlausgebildete Prismen von ausgezeichnetem Glanze. Von dem Goldsalze des isomeren 2,5-Dimethylpyrazins unterscheidet es sich weniger prägnant durch seinen Schmelzpunkt — es schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung, jenes bei 153°—154° — als vielmehr dadurch, dass es wasserfrei krystallisirt, während jenes 1 Mol. Krystallwasser enthält.

1. 0,1641 Grm., lufttrocken, hinterliessen bei directem Glühen 0,0722 Grm. metallisches Gold.

2. 0,1369 Grm. verloren beim Erhitzen auf 110°—115° 0,0007 Grm. und hinterliessen beim Glühen 0,0598 Grm. metallisches Gold.

	Berechnet für $C_6H_8N_2 . HCl . AuCl_3$:	Gefunden: 1.	2.
Au	43,95	43,98	43,91 %.

Analyse 1 wurde ausgeführt mit einem Salz aus der Gesammtbase des mit Kali zerlegten, hochschmelzenden Quecksilbersalzes der Fraction 147°—155°, zu Analyse 2 wurde ein Salz angewendet aus der reinsten Base in Krystallform. Dieses normale Goldsalz zeigte nun die Eigenthümlichkeit aller bis jetzt untersuchten Goldsalze von Pyrazinbasen, nämlich mit Wasser schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen Veränderung zu erleiden, Salzsäure zu verlieren und überzugehen in ein sogen. modificirtes Salz.

Das modificirte Goldsalz, $C_6H_8N_2 . AuCl_3$, ist in Wasser weit schwerer löslich, bildet feine, glänzende, lichtgelbe Nädelchen und schmilzt beim Erhitzen im Capillarröhrchen unter Gasentwicklung und starker Zersetzung bei 144°.

0,1588 Grm. verloren im Dampftrockenschrank nichts an Gewicht und hinterliessen beim Glühen 0,0760 Grm. metallisches Gold.

	Berechnet für $C_6H_8N_2 . AuCl_3$:	Gefunden:
Au	47,84	47,85 %.

Das Quecksilbersalz dieses Dimethylpyrazins unterscheidet sich von demjenigen der isomeren Base durch seinen weit grösseren Gehalt an Quecksilberchlorid; es besitzt anscheinend die Zusammensetzung $C_6H_8N_2 . 6HgCl_2$ und krystal-

lisirt in kleinen, compacten, schweren Kryställchen mit lebhaftem Glanze.

Das Pikrat ist in Wasser anscheinend leichter löslich als 2,5-Dimethylpyrazinpikrat und scheidet sich aus seiner wässrigen Lösung in glänzenden, prismatischen Nadeln aus; aus verdünnteren Lösungen entstehen wohlausgebildete, glänzende Prismen. Aehnliche Krystalle von lebhaftem Glanze scheiden sich aus seiner Lösung in Alkohol aus. Es schmilzt bei 175°—176°, also beträchtlich höher als das Pikrat des isomeren 2,5-Dimethylpyrazins, dessen Schmelzp. bei 157°—158° liegt.

0,1228 Grm., aus Alkohol umkrystallisirt, lieferten 0,1927 Grm. CO_2 und 0,0385 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_6H_8N_2 . C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
C	42,73	42,75 %
H	3,26	3,50 „.

Ob neben dieser krystallinischen Base $C_6H_8N_2$ auch das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige, isomere 2,5-Dimethylpyrazin auftritt, ist einstweilen mit Sicherheit nicht zu entscheiden. Jedenfalls ist die event. Beimengung eine so minimale, dass nur beim Arbeiten in grossem Maassstabe an ihre Isolirung zu denken ist.

So viel steht jedoch zweifellos fest, dass auch das β-Glucosin Tanret's nicht die Formel $C_7H_{10}N_2$ besitzt, sondern dass auch ihm, ähnlich dem α-Glucosin, eine kohlenstoffärmere Formel, die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$, zukommt. Unter der Einwirkung von Ammoniak bei 100° bildet sich also aus Traubenzucker das Pyrazin und seine niedrigsten Homologen, während unter den Gährungsprodukten bis jetzt nur kohlenstoffreichere Diazine aufgefunden wurden. Es beruht das vielleicht nur auf Zufall, auf dem Umstande, dass nur oberhalb 130° siedende Fuselöle Gegenstand der Untersuchung waren. Die niederen Fractionen der Gährungsprodukte dürften vielleicht auch kohlenstoffärmere Homologe, möglicher Weise auch Pyrazin selbst enthalten.

Ueber die Ueberführung von Phenylhydrazin in Diazobenzol mittelst salpetriger Säure;

von

J. Altschul.

Die unlängst in diesem Journal (1896, 53, 433) veröffentlichte Arbeit von R. Walther über Reductionen mittelst Phenylhydrazin hat mich veranlasst, eine vor mehreren Jahren gemachte Beobachtung durch einige Versuche eingehender zu studiren. Die beobachtete Umsetzung dürfte gleichfalls als eine Oxydation des Phenylhydrazins aufzufassen sein, wird aber dadurch besonders interessant, dass hier gerade die von Walther bei seinen zahlreichen Versuchen vergebens gesuchte Zwischenstufe der Oxydation, die Bildung von Diazobenzol in auffälliger Weise auftritt.

Bisher ist bekanntlich nur E. Fischer's Methode zur directen Ueberführung von Phenylhydrazin- in Diazobenzolsalze bekannt. Mit Hülfe des Quecksilberoxyds gelang es diesem Forscher, Phenylhydrazinsulfat theilweise zu Diazobenzolsulfat zu oxydiren; die Menge des letzteren, welche wohl nur gering war, wurde jedoch nicht näher bestimmt. Ich habe nun gefunden, dass die salpetrige Säure diese Umwandlung je nach den Bedingungen in überraschend glatter Weise bewirkt, so dass ich über 80% der theoretischen Menge Diazobenzol in Form von Azofarbstoffen isoliren konnte.

Nach allen bisherigen Angaben liefert die Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylhydrazin nur zwei Produkte — in neutraler Lösung und Kälte: Nitrosophenylhydrazin — in saurer Lösung und Wärme: Diazobenzolimid. Nach meinen Versuchen entsteht in saurer Lösung stets auch Diazobenzolsalz — was merkwürdiger Weise bisher von keinem Beobachter bemerkt worden zu sein scheint — ja, bei genügendem Ueberschuss von salpetriger Säure kann diese Reaction sogar zur Hauptreaction werden. Ich machte diese Beobachtung gelegentlich einiger Untersuchungen über technische Phenylhydrazinpräparate. Bekanntlich giebt E. von Meyer's Methode der Titration mit $^1/_{10}$-Jodlösung einen

bequemen Weg zur Bestimmung des Phenylhydrazingehaltes dieser Präparate. Dagegen giebt dieselbe über die Natur der Verunreinigungen natürlich keinen Aufschluss. Mich interessirte nun besonders der Gehalt der Präparate an Anilin, bez. Anilinsalz und versuchte ich diesen u. a. dadurch zu bestimmen, dass ich das Phenylhydrazin durch Nitrosiren in schwach saurer Lösung in Nitrosophenylhydrazin und eventuell etwas Diazobenzolimid ükerführte, sodann diese Produkte durch Ausäthern möglichst vollständig entfernte und nun die wässrige Lösung, welche alles Anilin als Diazobenzolsalz enthalten musste, in alkalische $^1/_{10}$-β-Naphtollösung (oder $^1/_{10}$-R-Salzlösung) eingoss und das unverbrauchte β-Naphtolnatrium (bez. R-Salz) mittelst $^1/_{10}$-Diazotoluollösung zurücktitrirte. Schon bei den ersten qualitativen Versuchen machte ich die überraschende Beobachtung, dass die Mengen des so gebildeten Azofarbstoffes ausser allem Verhältniss zu dem vermutheten Anilingehalt standen, was die quantitativen Versuche bestätigten. Die reinsten technischen Phenylhydrazine und Phenylhydrazinchlorhydrate, welche nach v. Meyer mit Jod titrirt 95 procent. bis 100 procent. sich erwiesen, wie auch nochmals durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Salzsäure gereinigtes 100 procent. Phenylhydrazinchlorhydrat geben nach dem Nitrosiren 25 $^0/_0$ und mehr Anilin (bez. Diazobenzol) in Form von Benzolazofarbstoff.

Diese Versuche, welche mir die Annahme einer oxydirenden Wirkung der salpetrigen Säure auf das Phenylhydrazin nahe legten, stammen aus dem Jahre 1892. Erst jetzt fand ich jedoch Musse, dieselben eingehender zu wiederholen und die näheren Bedingungen der Reaction festzustellen.

Versuchspräparat.

Das zu den folgenden Versuchen verwendete salzsaure Phenylhydrazin wurde aus einem käuflichen Salz (welches nach v. Meyer's Bestimmung nur 87,1 $^0/_0$ Phenylhydrazinsalz enthielt) gewonnen, indem 40 Grm. des käuflichen Salzes in 200 Ccm. Alkohol von 95 $^0/_0$ und 20 Ccm. Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, nach kurzem Kochen mit Thierkohle heiss filtrirt und zum Filtrat noch ca. 20 Ccm.

conc. Salzsäure zugefügt wurden. Es krystallisirte nun beim Erkalten das Chlorhydrat in farblosen Blättchen aus, die abgesaugt, gut mit Alkohol, sodann mit Aether ausgewaschen und zuerst auf dem Thonteller, dann im Trockenschrank, schliesslich im Exsiccator getrocknet wurden. Das Präparat war 100 procentig.

2,68 Grm. wurden zu 100 Ccm. in Wasser gelöst, 2 Ccm. der Lösung in mit 100 Ccm. verdünnte 25 Ccm. $^1/_{10}$-Jodlösung eingetröpfelt, und, nach erfolgtem Mischen, mit $^1/_{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitrirt. Verbraucht wurden im Mittel dreier Versuche 14,82 Ccm. Jodlösung (14,80; 14,83; 14,84). Es berechnet sich hieraus, da die angewandte Substanz $^1/_{2700}$ Mol. Phenylhydrazinhydrochlorat entspricht und 1 Mol. des letzteren 4 Atome Jod fordert: $\frac{14,82 \,.\, 27}{4}$ % = 100 % Phenylhydrazinhydrochlorat.

Durch Vorversuche wurde nun zuerst folgendes festgestellt:

1. Fügt man zu einer 10 procent. wässrigen Lösung des salzsauren Phenylhydrazins in der Kälte doppeltnormale Nitritlösung (dieselbe sei als Nitritlösung $^2/_1$ bezeichnet) in etwas überschüssiger Menge und lässt einige Zeit unter Kühlung stehen, bis die Abscheidung des Nitrosophenylhydrazins vor sich gegangen ist, so giebt die Flüssigkeit weder direct noch nach dem Ausäthern Farbstoffbildung mit alkalischer R-Salzlösung (R-Salz = Natriumsalz der β-Naphtoldisulfosäure R). Wohl aber tritt diese auch nach dem Ausäthern sofort ein, wenn die Lösung vor dem Eingiessen in die R-Salzlösung mit etwas Salzsäure oder Essigsäure versetzt wird.

2. Fügt man zu 10 procent. Phenylhydrazinsalzlösung nach Ansäuern mit Essigsäure oder Salzsäure überschüssige Nitritlösung, so tritt beim nachherigen Eingiessen in R-Salzlösung kräftige Farbstoffbildung ein. War die Menge der Nitritlösung jedoch ungenügend zur Nitrosirung des Phenylhydrazins, so tritt keine Farbstoffbildung ein, da das unveränderte Phenylhydrazin die Copulation von Diazoverbindungen und R-Salz hindert. Dies wurde noch besonders dadurch erwiesen, dass mit etwas Phenylhydrazinsalz versetzte alkalische R-Salzlösung auf Zusatz von Diazotoluollösung keinerlei Färbung zeigte. Es wurde nun die Menge des gebildeten Diazobenzols unter verschiedenen Bedingungen quantitativ bestimmt. Hierbei wurde zunächst wie folgt verfahren:

2,59 Grm. salzsaures Phenylhydrazin wurden in Wasser zum Gesammtgewicht von 30 Grm. gelöst, davon je 3 Grm. in ein Reagensglas eingewogen, mit 1 Ccm. Wasser nachgespült, in Eiswasser gestellt und durch Zusatz von 1 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ nitrosirt. Nach 10 Minuten wurde auf etwa 15 Ccm. verdünnt, im Scheidetrichter zweimal mit Aether (erst mit etwa 40 Ccm., dann 20 Ccm.) ausgeschüttelt, die Aetherextracte jedesmal noch mit etwas Wasser durchgeschüttelt, die wässrigen Lösungen vereinigt und in 15—25 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salzlösung (unter Zusatz von überschüssiger Sodalösung oder Ammoniak, und Kochsalzlösung zur Fällung des Farbstoffes) eingegossen. Hierauf wurde durch Titration mit $^1/_{10}$ Diazotoluollösung (durch kurz vor der Titration erfolgtes Mischen gleicher Volumina $^1/_5$-Toluidin-Salzsäure und $^1/_5$-Nitritlösung hergestellt) das unverbrauchte R-Salz zurücktitrirt. Die Titration ist beendet, wenn ein Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier weder mit einem Tropfen Diazotoluollösung noch mit R-Salzlösung eine rothe Zone giebt.

Die angewendete Menge Hydrazinsalz, 0,259 Grm., entspricht $^2/_{1000}$-Mol. Anilinsalz. Diese Menge war gewählt worden, weil ursprünglich noch an eine Bestimmung des Anilingehaltes mittelst der Methode gedacht worden war. $^2/_{1000}$-Mol. Anilinsalz erfordern nach der Diazotirung 20 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salzlösung. Also entsprächen je 0,2 Ccm. verbrauchter R-Salzlösung 1% im Phenylhydrazin enthaltenen Anilins. Bei dem verwendeten reinen Präparate kommt ein Anilingehalt nicht mehr in Frage; so wurde daher durch Umrechnung der gefundenen Procentzahlen im Verhältniss der Molekulargewichte von Anilinsalz und Phenylhydrazinsalz (129,5 : 144,5) der Procentsatz des bei der Nitrosirung in Diazobenzol umgewandelten Phenylhydrazinsalzes festgestellt. Später wurde zu den Versuchen die dem Molekulargewicht des Phenylhydrazins entsprechende Menge (0,289 Grm.) verwendet, wodurch die Umrechnung wegfiel.

A. Versuche unter Anwendung von etwa 1 Mol. Nitrit auf 1 Mol. Phenylhydrazinsalz.

2,59 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) wurden in Wasser zu 30 Grm. Gesammtgewicht gelöst; je 3 Grm. der Lösung dienten zu folgenden Versuchen:

1. 3 Grm. Lösung + 1 Ccm. Wasser + 1 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$. Nach 10 Minuten langem Stehen unter Eiskühlung auf 15 Ccm. verdünnt, zweimal ausgeäthert. Wässrige Lösung (welche R-Salz nicht färbt) mit 2 Ccm. Salzsäure (spec. Gew. 1,19) versetzt, nach kurzem Stehen

eingegossen in 10 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 6,5 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 3,5 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend 17,5% Anilinsalz im Phenylhydrazinsalz, bez. Umwandlung von *19,5*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

2. 3 Grm. Lösung + 1 Ccm. Wasser + 0,3 Ccm. Eisessig + 1 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$, wie oben behandelt, zwei Mal ausgeäthert, wässrige Lösung ohne Zusatz

eingegossen in 12 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 9 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 3 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend 15% Anilinsalz im Phenylhydrazinsalz, bez. Umwandlung von *16,7*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

3. 3 Grm. Lösung + 5 Ccm. Wasser + 0,3 Ccm. Salzsäure (1,19) + 1 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$, wie oben behandelt, zwei Mal ausgeäthert, wässrige Lösung

eingegossen in 10,3 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 4,2 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 6,1 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend 30,5% Anilinsalz im Phenylhydrazinsalz, bez. Umwandlung von *34*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

Es wurde bei diesem Versuch zu Anfang mehr Wasser zugefügt, um das salzsaure Phenylhydrazin auch nach dem Salzsäurezusatz in Lösung zu erhalten.

4. Versuch, wie Nr. 2 ausgeführt, jedoch nur 0,1 Ccm. Eisessig zugesetzt. Wässrige Lösung

eingegossen in 10 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 8,5 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 1,5 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend 7,5% Anilinsalz im Phenylhydrazinsalz, bez. Umwandlung von *8,3*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

5. Versuch, wie Nr. 3 ausgeführt, jedoch nur 0,1 Ccm. Salzsäure (1,19) zugesetzt. Wässrige Lösung
eingegossen in 10 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 4,8 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 5,2 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
entsprechend 26% Anilinsalz im Phenylhydrazinsalz, bez. Umwandlung von *29*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

Die vorstehenden Versuche erweisen also sämmtlich, dass durch Einwirkung von Nitrit auf salzsaures Phenylhydrazin bei Gegenwart von Säuren beträchtliche Mengen Diazobenzolsalz gebildet werden, und zwar ist die Umsetzung stärker bei Gegenwart von Mineralsäure als von Essigsäure. Die Menge der vorhandenen Säure ist gleichfalls sichtlich von Einfluss auf die Reaction. Dass die letztere nicht ausschliesslich durch salpetrige Säure in statu nascendi herbeigeführt wird, lehrte ein besonderer Versuch, wobei in eine 5procent. wässrige Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin unter Kühlung die aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten rothen Dämpfe längere Zeit eingeleitet wurden. Es ergab sich hierbei, nach dem Ausäthern, dass etwa 25% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz übergegangen waren.

Besonders auffallend muss unter vorstehenden Resultaten das des Versuches 1 erscheinen, bei welchem, nach dem Ausäthern der in neutraler Lösung vorgenommenen Nitrosirung, auf Säurezusatz in der wässrigen Lösung noch Diazobildung eintritt. Man kann diese Erscheinung wohl so deuten, dass in der neutralen Lösung die gegenseitige Reaction des Phenylhydrazinsalzes und Nitrits recht langsam und schwer vollständig vor sich geht, so dass nach dem Entfernen des nach kurzem Stehen gebildeten Nitrosophenylhydrazins immer noch gewisse Mengen beider Salze unzersetzt in Lösung sind. Auf Säurezusatz tritt nun nachträglich die bei den andern Versuchen von vornherein wirksame freie salpetrige Säure auf und damit ist der Anlass zur Bildung von Diazobenzol gegeben.

Auch beim Ansäuern mit wenig Essigsäure tritt in einer nach Versuch 1 erhaltenen ausgeätherten Lösung Diazobildung, wenn auch in schwächerem Maasse ein, wie sich durch schwache Farbstoffbildung beim Eingiessen so behandelter Lösung in R-Salz zeigte. Aber dieser Fall liess sich titrimetrisch nicht verfolgen. Es zeigte sich hier die eigenthümliche Erscheinung, dass obwohl ein Theil des R-Salzes durch Farbstoffbildung verbraucht sein musste, doch stets bei diesem Versuche etwas mehr Diazotoluol zum Zurücktitriren erfordert wurde, als dem angewendeten R-Salz entsprach. Eine Erklärung disser Erscheinuug vermag ich noch nicht zu geben. Wahrscheinlich spielt die grosse Verdünnung der ausgeätherten Lösung, deren Volumen (ca. 50 Ccm.) etwa das Zehnfache des ursprünglichen Nitrosirungsansatzes beträgt, hierbei eine Rolle, wie ja auch die Diazotirung des Anilins in verdünnt essigsaurer Lösung anormal verläuft.

Bevor die Reaction weiter untersucht wurde, waren noch zwei Fragen zu beantworten:

1. war zu prüfen, welche Genauigkeit der angewendeten Titrationsmethode zuzuschreiben ist, da ja in der Zersetzlichkeit der Diazobenzollösung, den nicht zu umgehenden Verlusten beim Ausschütteln mit Aether u. s. f. beträchtliche Fehlerquellen zu vermuthen waren,

2. war nachzuweisen, dass die Diazoverbindung, welche in Azofarbstoff übergeführt wurde, auch wirklich Diazobenzol und nicht vielleicht irgend eine andere Verbindung sei.

Controle der Genauigkeit der Methode.

2,6 Grm. reines salzsaures Anilin wurden mit Wasser zu 30 Grm. Gesammtgewicht gelöst.

a) 3 Grm. der Lösung wurden in ein Reagensglas gewogen, mit 1 Ccm. Wasser nachgespült, 0,3 Ccm. Salzsäure (spec. Gew. 1,19) und bei Eiskühlung 1 Ccm. Nitritlösung $^{3}/_{1}$ zugesetzt. Nach einigem Stehen wurde wie bei vorstehenden Versuchen

verdünnt, zwei Mal ausgeäthert, die Aetherextracte mit Wasser durchgeschüttelt, die gesammte wässrige Lösung

eingegossen in 25 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 5,5 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 19,5 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz.

b) 3 Grm. der Lösung wurden wie oben mit 1 Ccm. Wasser, 0,3 Ccm. Salzsäure, 1 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ behandelt, die Lösung nach einigem Stehen, ohne auszuäthern,

eingegossen in 25 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 5 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 20 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz.

Durch das Ausäthern und die dadurch herbeigeführte längere Behandlung der Diazolösung war also ein Verlust von $2^1/_2$ $^0/_0$ Diazosalz eingetreten; für die hier zu erweisende Umsetzung kommt diese Differenz nicht erheblich in Frage; es ergiebt sich jedoch aus obigem Versuch, dass die wirklich eingetretene Umsetzung in Diazosalz stets einige Procente höher anzunehmen sein wird, als die Titration ergiebt.

Identificirung der Diazoverbindung.

Dass nun der mit R-Salz erhaltene Farbstoff in der That ein Benzolazofarbstoff war, wurde dadurch erwiesen, dass bei einigen Parallelversuchen statt des R-Salz wie bei den ursprünglichen Versuchen β-Naphtolnatrium zur Copulation verwendet wurde. Der ausgeschiedene Farbstoff wurde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Zugleich wurde Benzolazo-β-Naphtol aus den Componenten direct hergestellt und in gleicher Weise umkrystallisirt. Beide Farbstoffe krystallisirten in einheitlichen rothen Nadeln und zeigten sich völlig übereinstimmend. Bei der Schmelzpunktsbestimmung schmolzen sie neben einander scharf bei 131°. Hierdurch ist die zur Titration gelangte Diazoverbindung als Diazobenzol erwiesen.

Um nun die günstigsten Bedingungen für die Umwandlung des Phenylhydrazins in Diazobenzol mittelst salpetriger Säure aufzufinden, war es zunächst wichtig, festzustellen, ob die Reaction als primäre Einwirkung der beiden Reagentien aufzu-

fassen oder ob die Bildung des Diazobenzols nur einer secundären Umsetzung zuerst entstehenden Nitrosophenylhydrazins zuzuschreiben sei.

Liegt doch die Vermuthung nahe, es könne diese Substanz neben der bekannten Spaltung in Wasser und Diazobenzolimid unter Umständen auch nach der Gleichung:

$$C_6H_5N . NO . NH_2 + 2HCl = NH_2OH . HCl + C_6H_5N : N . Cl$$

in Hydroxylamin und Diazobenzolchlorid zerfallen. Diese Reaction wäre gewissermassen eine Umkehrung der von Fischer beobachteten Synthese des Diazobenzolimids durch Zusatz von Soda zur Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Diazobenzolsulfat und ihr Eintreten könnte noch besonders durch Anwesenheit freier salpetriger Säure begünstigt werden, welche das gebildete Hydroxylamin weiter zersetzen und so seine Wirkung auf das Diazosalz aufheben würde.

Es wurde deshalb reines Nitrosophenylhydrazin hergestellt und dessen Verhalten geprüft.

7 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) wurden in 70 Grm. Wasser gelöst und auf 0° abgekühlt; zu der Lösung wurden nun 30 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ (ca. 20% Ueberschuss) zugefügt. Nach einiger Zeit fielen fast farblose, nur schwach gelbliche Kryställchen aus. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Das so erhaltene, völlig ätherlösliche Produkt machte den Eindruck vollkommener Reinheit und scheinen mir daher die von Bender und Erdmann in ihrer „Chemischen Präparatenkunde“ Bd. 2, S. 493 mitgetheilten ungünstigen Erfahrungen bei der Darstellung des Präparates wohl auf Verwendung nicht völlig reinen Phenylhydrazinsalzes zurückzuführen zu sein.

Verschiedene Versuche, das Nitrosophenylhydrazin durch Behandeln mit Säuren, wie Essigsäure, verdünnter und concentrirter Salzsäure, in Diazobenzolsalz überzuführen, hatten nur geringen Erfolg, wenn schon kleine Mengen Diazoverbindung fast immer erhalten wurden. In concentrirter Salzsäure löst sich der Nitrosokörper in der Kälte in ziemlicher Menge; hat hierbei keine Erwärmung stattgefunden, so tritt auch beim Eingiessen in R-Salzlösung keine Färbung ein; ist jedoch die Säure beim Eintragen des Nitrosophenylhydrazins warm geworden, so tritt dann Farbstoffbildung ein; doch war dieselbe

stets geringfügig. Auch durch Behandeln der sauren Lösung mit Nitrit schien keine wesentliche Vermehrung der Diazobenzolbildung einzutreten. Da also hiernach einmal gebildetes Nitrosophenylhydrazin, wenigstens unter den hier in Frage kommenden Bedingungen, nicht in erheblichem Maasse in Diazobenzolsalz sich überführen lässt, so muss die directe Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Phenylhydrazin die Bildung der Diazoverbindung bewirken.

Sollte aber eine eigentliche Oxydationswirkung der salpetrigen Säure angenommen werden, so ergeben die folgenden Gleichungen, dass die bisher verwendete Nitritmenge (ca. 1 Mol.) wahrscheinlich nur sehr unvollständige Umwandlung herbeiführen konnte. Es sind z. B. folgende Vorgänge möglich, welche grössere Nitritmengen fordern würden:

1. $C_6H_5NHNH_2 . HCl + 4 HCl + 4 NaNO_2 = C_6H_5 . N . N . Cl + 4 NaCl + 4 NO + 4 H_2O.$

2. $C_6H_5NHNH_2 . HCl + 2 HCl + 2 NaNO_2 = C_6H_5 . N . N . Cl + 2 NaCl + N_2O + 3 H_2O.$

Es wurden daher Versuche mit grossem Nitrit- und Säureüberschusse gegenüber den bisherigen Versuchen mit gleichen Molekülen Hydrazin und Nitrit ausgeführt. In der That trat hierbei bedeutend vollständigere Umwandlung in Diazobenzol ein.

B. Versuche unter Anwendung von 4—6 Mol. Nitrit und Säure auf 1 Mol. Phenylhydrazinsalz.

1. Salzsäure zum Gemisch von Phenylhydrazinsalz und Nitrit zugefügt.

1,45 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) ($^1/_{100}$-Mol.) wurden in 30 Grm. Wasser gelöst, unter Kühlung mit 25 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ gemischt. Nun wurden gleichfalls unter Kühlung 4 Ccm. Salzsäure (1,19) allmählich zugegeben. Nach kurzem Stehen wurde zweimal ausgeäthert. Wässrige Lösung auf 100 Ccm. aufgefüllt. Davon 10 Ccm.

eingegossen in 10 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 3 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 7 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *70*% des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

2. Gemisch von Phenylhydrazinsalz und Salzsäure zur Nitritlösung gegeben.

1,44 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) wurden in 50 Grm. Wasser gelöst und 5 Ccm. Salzsäure, 1,19, zugefügt. Die Mischung wurde aus einem Scheidetrichter unter Eiswasserkühlung in 20 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ eingetröpfelt.

Nach kurzem Stehen wurde zweimal ausgeäthert und die wässrige Lösung auf 200 Ccm. aufgefüllt. 20 Ccm. der Lösung

wurden eingegossen in	10 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt	5,2 Ccm.	$^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht	4,8 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *48* % des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

3. Gemisch von Phenylhydrazinsalz und Nitrit in die Salzsäure eingegossen.

0,29 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) ($^1/_{500}$-Mol.) wurden in 10 Ccm. Wasser gelöst, dazu 4 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ gefügt und die Mischung in 1 Ccm. Salzsäure (1,19) + 5 Ccm. Wasser eingegossen.

Nach kurzem Stehen zweimal ausgeäthert, wässrige Lösung

eingegossen in	25 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt	12,5 Ccm.	$^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht	12,5 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *62,5* % des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

4. Wie Versuch 1, jedoch grössere Verdünnung.

0,29 Grm. salzsaures Phenylhydrazin 100 proc. wurden in 15 Ccm. Wasser gelöst und 4 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ zugefügt. Zu der Lösung wurden 1 Ccm. Salzsäure (1,19) + 4 Ccm. Wasser unter Kühlung zugetröpfelt. Nach kurzem Stehen wurde zweimal ausgeäthert, die wässrige Lösung

eingegossen in	25 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt	9,5 Ccm.	$^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht	15,5 Ccm.	$^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *77,5* % des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

5. Versuch mit 6 Mol. salpetriger Säure.

0,29 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) wurden in 10 Ccm. Wasser gelöst und 6 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ zugefügt.

Zu der Lösung wurden 1,5 Ccm. Salzsäure (1,19) + 6 Ccm. Wasser unter Kühlung zugegeben. Nach kurzem Stehen wurde zweimal ausgeäthert, die wässrige Lösung

eingegossen in 25 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 9,3 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 15,7 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *78,5* $^0/_0$ des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

6. Versuch mit 4 Mol. salpetriger Säure und starker Verdünnung.

0,29 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) wurden in 30 Ccm. Wasser gelöst und 4 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ zugefügt. Hierzu wurden unter Wasserkühlung 1 Ccm. Salzsäure (1,19) + 4 Ccm. Wasser zugefügt.

Das Ausäthern wurde bei diesem Versuch unterlassen, die Lösung sogleich

eingegossen in 25 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 8,5 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 16,5 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *82,5* $^0/_0$ des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

7. Versuch mit 4 Mol. salpetriger Säure bei noch stärkerer Verdünnung.

0,145 Grm. salzsaures Phenylhydrazin (100 proc.) ($^1/_{1000}$-Mol.) wurden gelöst in 20 Ccm. Wasser und hierzu 2 Ccm. Nitritlösung $^2/_1$ zugefügt. In die Lösung wurden 0,5 Ccm. Salzsäure (1,19) + 2 Ccm. Wasser eingetröpfelt. Nach kurzem Stehen wurde zweimal ausgeäthert, die wässrige Lösung hierauf

eingegossen in 15 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 7 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,
verbraucht 8 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,

entsprechend einer Umwandlung von *80* $^0/_0$ des Phenylhydrazinsalzes in Diazobenzolsalz.

Die vorstehenden Versuche zeigen, dass es gelingt, über 80 $^0/_0$ des salzsauren Phenylhydrazins durch Einwirkung überschüssiger salpetriger Säure in Diazobenzolsalz überzuführen; unter günstigen Versuchsbedingungen dürfte daher wohl auch die vollständige Umwandlung gelingen. Obwohl nun die Er-

klärung dieses Vorganges als einer einfachen Oxydationswirkung der salpetrigen Säure, bez. Reductionswirkung des Phenylhydrazins am nächsten liegt, so wird zur endgültigen Entscheidung dieser Frage noch die Untersuchung der bei der Reaction gebildeten Gase erforderlich sein. Auch nach dieser Richtung hoffe ich bald in der Lage zu sein, die Natur der beobachteten Umsetzung weiter aufzuklären.

Dresden, Technische Hochschule, Laboratorium für Färbereichemie und Färbereitechnik.

Ueber die Diazotirung des Anilins bei Gegenwart von Essigsäure oder ungenügender Menge Salzsäure;

von

J. Altschul.

Bei Gelegenheit vorstehender Untersuchung war es von Interesse, festzustellen, wie die Diazotirung des Anilins mittelst Natriumnitrit verläuft, wenn — statt der vorschriftsmässigen zwei Moleküle Mineralsäure — Essigsäure oder ungenügende Menge Mineralsäure, z. B. Salzsäure angewendet werden. Obgleich es bekannt ist, dass bei ungenügender Säuremenge die Bildung von Diazoamidokörpern eintritt, so fand ich doch über den quantitativen Verlauf der unvollkommenen Diazotirung keine Angabe in der Litteratur und gebe deshalb kurz die Resultate meiner bezüglichen Versuche wieder.

1. Diazotirung von essigsaurem Anilin.

9,5 Grm. Anilin und 15 Grm. Eisessig wurden in Wasser gelöst und auf 1 Lit. aufgefüllt.

Je 10 Ccm. dieser etwa $^1/_{10}$-normalen Lösung wurden unter Kühlung mit 0,5 Ccm. Nitritlösung (16 Grm. Nitrit in 100 Ccm. enthaltend) diazotirt, wobei vor Zufügung des Nitrits folgende Zusätze gemacht wurden:

a) kein Zusatz, b) + 0,5 Grm. Eisessig, c) + 1 Grm. Eisessig. Die auf 1 Mol. Anilin bei den einzelnen Ansätzen zur Verwendung kommenden Mengen Essigsäure berechnen sich danach bei:

a) auf ca. $2^1/_2$ Mol., b) ca. 11 Mol., c) ca. 19 Mol., d) ca. 36 Mol.

Nach beendeter Diazotirung wurden die Ansätze in je 15 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salzlösung unter Zusatz von Kochsalzlösung und Ammoniak eingegossen und das unverbrauchte R-Salz mittelst $^1/_{10}$-Diazotoluollösung zurücktitrirt.

Es wurden hierzu erfordert bei

a) 13 Ccm., b) 5,1 Ccm., c) 5,0 Ccm., d) 4,8 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,

also waren verbraucht:

2 Ccm., 9,9 Ccm., 10,0 Ccm., 10,2 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz.

Nun wurden 10 Ccm. derselben Anilinlösung unter Zusatz von 1 Ccm. Salzsäure (1,19) mit 0,5 Ccm. Nitritlösung in normaler Weise diazotirt, die Lösung sodann

eingegossen in 16 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz,
zurücktitrirt 5,8 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol,

also waren verbraucht *10,2* Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz.

Danach ergiebt sich folgendes Resultat:

In etwa 1 procent. Lösung wird Anilin bei Gegenwart von

ca. $2^1/_2$	Mol.	Essigsäure	zu	19,6 %	in Diazobenzol übergeführt.
„ 11	„	„	„	97 „	
„ 19	„	„	„	98 „	
„ 36	„	„	„	100 „	

2. Diazotirung von Anilinsalz ohne Zusatz freier Säure.

a) 1,3 Grm. reines Anilinsalz ($^1/_{100}$-Mol.) wurden in 10 Ccm. Wasser gelöst, dazu 5 Ccm. Nitritlösung (16 Grm. Nitrit in 100 Ccm. enthaltend) zugefügt. Die Flüssigkeit, welche Diazoamidobenzol abscheidet, wurde auf 100 Ccm. aufgefüllt, filtrirt und 10 Ccm. des Filtrates in 15 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz eingegossen (unter Zufügung von Kochsalzlösung und Ammoniak). Zurücktitrirt wurden sodann 11,8 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol. Also waren verbraucht 3,2 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz statt 10 Ccm.

b) 10 Ccm. der vorigen Anilinsalzlösung wurden auf 100 Ccm. aufgefüllt, davon 10 Ccm. (= 0,13 Grm. Anilinsalz) mit 0,5 Ccm. Nitritlösung versetzt und sodann in 15,1 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz eingegossen. Zurücktitrirt wurden 13,1 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol, also waren verbraucht 2 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz statt 10 Ccm.

c) 10 Ccm. von Lösung b) (= 0,13 Grm. Anilinsalz) auf 100 Ccm. aufgefüllt, dazu 0,5 Ccm. Nitritlösung zugefügt und sodann in 15 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz eingegossen. Zurücktitrirt wurden

13,9 Ccm. $^1/_{10}$-Diazotoluol, also waren verbraucht 1,1 Ccm. $^1/_{10}$-R-Salz statt 10 Ccm.

Aus vorstehenden Versuchen ergiebt sich folgendes Resultat: Anilin wird bei Gegenwart von 1 Mol. Salzsäure in

ca. 10 procent. Lösung	zu 32 %	}	in Diazobenzol übergeführt.
„ 1 „ „	„ 20 „		
„ 0,1 „ „	„ 11 „		

Zur Darstellung von Cyanamid;

von

R. Walther.

Die Darstellung von Cyanamid nach Volhard-Baumann-Drechsel durch Entschwefelung des Thioharnstoffs ist ziemlich zeitraubend, um so mehr, da frisch gefälltes Quecksilberoxyd, das vollkommen von Alkali befreit werden soll, Verwendung findet. Um Quecksilberoxyd durch Auswaschen vollkommen alkalifrei zu machen, ist allein schon etliche Zeit erforderlich. Die Aufstellung dieser genauen Vorschrift beruht auf dem Glauben, dass Cyanamid gegen Alkali besonders empfindlich sei, aber dies ist in so hohem Maasse doch nicht der Fall, wie es aus der Volhard'schen Vorschrift herausgelesen werden könnte.

Um grössere Mengen von Cyanamid zu gewinnen, ist folgendes Verfahren von mir mit Erfolg angewendet worden:

Thioharnstoff wird von Bleihydroxyd bei Gegenwart von Alkali rasch und quantitativ entschwefelt.

Versetzt man eine wässrige Thioharnstofflösung mit Bleiacetatlösnng, so tritt wohl eine geringe Dunkelfärbung, aber keine Fällung von Bleisulfid auf. Bei Zugabe von Alkali erscheint ein gelboranger Niederschlag, der sich bei einer Temperatur von 12°—15° nach und nach schwärzt, bei geringer Temperaturerhöhung aber sofort in Bleisulfid übergeht.

Versetzt man eine wässrige Thioharnstofflösung erst mit Alkali und fügt hierauf Bleiacetat hinzu, so findet die Umsetzung unter geringer Temperaturerhöhung rascher statt; es wurde constatirt, dass die Gegenwart des Alkalis durchaus keinen schädlichen Einfluss auf die Bildung des Cyanamids ausübt;

da ausserdem Thioharnstoff mit Alkali ziemlich leicht in Lösung geht, so wurde dieser letzte Weg der Entschweflung bei den folgenden Versuchen eingehalten.

20 Grm. Sulfoharnstoff wurden in Kalilauge, die 85 Grm. Aetzkali auf 710 Grm. Wasser enthielt, gelöst. Gab man hierauf eine Bleiacetatlösung in einzelnen Portionen hinzu, die 500 Grm. Bleiacetat in 1000 Grm. Wasser enthielt, so trat nach der Bildung des Bleihydroxyds baldige Entschwefelung des Thioharnstoffs ein. Gegen Ende der Operation ging diese Umsetzung langsamer von statten, aber Zusatz von Alkali beschleunigte den Process wieder. Zur vollkommenen Entschweflung wurden von obigen Lösungen gebraucht: 360 Ccm. Kalilauge und 215 Ccm. der Bleiacetatlösung d. h. 107,5 Grm. Bleiacetat und 59,7 Grm. KOH.

Das gebildete Schwefelblei lässt sich sehr gut abfiltriren und leicht auswaschen. Die Hälfte der so erhaltenen wässrigen Cyanamidlösung wurde mit Essigsäure übersättigt zur Abstumpfung des überschüssigen Alkalis und von neuem mit viel Ammoniak und dann mit Silbernitrat versetzt. Es wurden so 44,2 Grm. Silbernitrat verbraucht; das ausgefallene hellgelbe Cyanamidsilber wog 33 Grm. Es ist dies die quantitative Menge, demnach musste auch das Cyanamid selbst in der wässrigen Lösung in berechneter Menge entstanden sein.

Das Cyanamidsilber löste sich auch in concentrirter Ammoniakflüssigkeit nicht, d. h. es war frei von Dicyandiamidsilber

Zu einem Controlversuch wurden 33 Grm. Thioharnstoff mit einer Lösung von 99 Grm. Aetzkali in 400 Ccm. Wasser versetzt und während einer Stunde unter gutem Schütteln 445 Ccm. einer Bleiacetatlösung, die 400 Grm. Bleisalz in 1000 Grm. Wasser enthielt, in Portionen zugegeben. Verbraucht wurden 475 Ccm. dieser Bleisalzsolution. Dieses Ergebniss steht mit dem des ersten Versuchs im vollen Einklang. Es braucht demnach 1 Grm. Thioharnstoff zur Entschwefelung 5,5 Grm. Bleiacetat und ca. 3 Grm. Aetzkali (Handelsprodukt). Die Ausbeuten bei allen in ähnlicher Weise durchgeführten Entschwefelungen waren stets vorzüglich.

Probeweise wurden 40 Grm. Sulfoharnstoff in gleicher Weise innerhalb von 15 Minuten entschwefelt. Dabei wurde mit Wasser gekühlt, so dass die Reactionstemperatur nicht über 25° steigen

konnte. Ich erhielt auch bei diesem absichtlich forcirtem Verfahren etwas über $^2/_3$ der berechneten Menge an Cyanamidsilber.

So bequem in dieser Form die Gewinnung des Cyanamids in wässriger Lösung sich darstellt, so umständlich ist die Isolirung des Cyanamids. Man kann, nach Volhard, das Silbersalz in wässriger Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzen und das abgeschiedene, in Wasser gelöste Cyanamid durch vorsichtiges Einengen gewinnen. Aber die Ausbeute an Cyanamid ist nicht besonders gut, da das Cyanamidsilber nicht durch die ganze Masse hindurch zersetzt wird.

Ein continuirliches Ausäthern der wässrigen, mit Essigsäure angesäuerten Reactionsflüssigkeiten führt leider ebenfalls nicht zum Ziel. Nach mehrtägigem Ausäthern einer solchen Flüssigkeitsmenge war zwar Cyanamid im Aether nachweisbar, aber die Hauptmenge des Amids befand sich noch im Wasser gelöst.

Wie schon erwähnt, ist die Zersetzlichkeit des Cyanamids in Lösung nicht so bedeutend, als man nach den Literaturangaben vermuthen könnte. Eine wässrig-essigsaure Cyanamidlösung hatte nach vierteljährigem Stehen ihren Gehalt an Amid kaum verändert. Selbst in alkalischer Flüssigkeit hält sich das Amid mindestens tagelang. Im Gegensatz zu der Beständigkeit in dieser Form steht die Beobachtung, dass Cyanamid in isolirtem Zustande explodiren kann.

Im hiesigen Laboratorium, in dem dasselbe früher regelmässig als Präparat dargestellt wurde, wurden zweimal sehr heftige Explosionen constatirt, die bei relativ sehr geringen Mengen an explodirender Substanz eine Zertrümmerung des zur Aufbewahrung benutzten Exsiccators bewirkten. Auf diese Zersetzbarkeit wird die Beobachtung zurückzuführen sein, dass noch etwas ätherfeuchtes, aber schon krystallisirtes Cyanamid, wenn es im Exsiccator zur Trockne abgesaugt wird, plötzlich beginnt aus einander zu sprühen.

Dresden, im December 1896. Org.-chem. Laboratorium der Königl. technischen Hochschule.

Beiträge zur Kenntniss der o-Toluolsulfinsäure;

von

J. Troeger und W. Voigtländer-Tetzner.

(Aus dem Laboratorium für synthetische und pharmaceutische Chemie der technischen Hochschule zu Braunschweig.)

Die o-Toluolsulfinsäure ist gelegentlich einer Untersuchung über Sulfazide von H. Limpricht[1]) zuerst dargestellt worden. Derselbe erhielt das Baryumsalz dieser Säure, als er o-Tolyltoluolsulfazid, $C_{14}H_{16}N_2SO_2$, mit Barytwasser destillirte und hat auch die freie Säure aus diesem Salze isolirt. Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die o-Toluolsulfinsäure nach der allgemein üblichen Methode zur Darstellung von Sulfinsäuren[2]) aus o-Toluolsulfonchlorid zu bereiten und sie sowie die von ihr sich ableitenden Derivate einem eingehenden Studium zu unterziehen. Das als Ausgangsmaterial dienende o-Toluolsulfonchlorid wurde uns in liebenswürdiger Weise von der chemischen Fabrik Dr. F. v. Heyden, Nachfolger, Radebeul bei Dresden zur Verfügung gestellt und sei an dieser Stelle der genannten Firma nochmals unser Dank ausgesprochen.

I. Salze der o-Toluolsulfinsäure.

o-Toluolsulfinsaures Natrium, $C_7H_7SO_2Na + 4H_2O$. Dieses Salz diente als Ausgangsmaterial für alle weiteren Derivate der o-Toluolsulfinsäure und wurde wie folgt dargestellt. Etwa das Dreifache der aus der nachstehenden Gleichung sich ergebenden theoretischen Menge Zinkstaub wird mit warmem Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und hierzu lässt man ganz allmählich das o-Toluolsulfonchlorid aus einem Tropftrichter zufliessen.

$$2 . C_7H_7SO_2Cl + 2Zn = \underset{\text{o-toluolsulfins. Zink.}}{(C_7H_7 . SO_2)_2Zn} + ZnCl_2.$$

Jeder einfallende Tropfen des Chlorids bewirkt ein schwaches Zischen und allmählich verdickt sich das Reactionsprodukt, so dass man von Zeit zu Zeit durch geeigneten Wasserzusatz

[1]) H. Limpricht, Ber. 20, 1241.
[2]) R. Schiller u. R. Otto, das. 9, 1586.

die ursprüngliche breiige Consistenz wieder herstellen muss. Am glattesten verläuft der Process, wenn man das Chlorid tropfenweise einwirken lässt, das Ende des Tropftrichters, aus dem das Chlorid ausfliesst, in den Zinkstaub eintauchen lässt und durch fortwährendes Umrühren mit einem Holzspatel für eine gleichmässige Reaction sorgt. Durch diese gleichmässige und allseitige Vertheilung des Chlorids wird ein ruhiger Reactionsverlauf bewirkt. Nachdem auf diese Weise alles Chlorid umgesetzt, wozu bei Anwendung von 200 Grm. desselben mindestens 3—4 Stunden Zeit erforderlich sind, erwärmt man das Reactionsgemisch noch einige Stunden lang auf dem Wasserbade, fügt alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser calcinirte Soda bis zur stark alkalischen Reaction hinzu und erhitzt behufs Ueberführung des toluolsulfinsauren Zinks in das entsprechende Natriumsalz mindestens 6 Stunden lang auf dem Wasserbade. Während dieser Zeit muss die Reaction stets alkalisch bleiben, andernfalls muss noch kohlensaures Natrium nachgefügt werden. Die Umsetzung erfolgt im Sinne der nachstehenden Gleichung:

$$(C_7H_7SO_2)_2Zn + Na_2CO_3 = 2C_7H_7SO_2Na + ZnCO_3.$$

Das so gewonnene Reactionsprodukt ist ein Gemenge von unverändertem Zinkstaub, Zinkcarbonat, Chlornatrium, überschüssigem kohlensauren Natrium und sulfinsaurem Salz. Vom Zinkstaub und Zinkcarbonat wird die wässrige Flüssigkeit mittelst eines Colirtuches getrennt, der abgepresste Rückstand wird dann wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, und die vereinigten Filtrate nach nochmaliger Filtration zur Trockne verdampft. Die so resultirende Salzmasse enthält neben dem o-toluolsulfinsaurem Natrium noch Chlornatrium und kohlensaures Natrium. Eine Reinigung des sulfinsauren Salzes durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wie sich dieselbe bei den meisten anderen sulfinsauren Salzen ausführen lässt, ist hier unmöglich wegen der Leichtlöslichkeit des Salzes in Alkohol. Es musste deshalb die freie Sulfinsäure aus dem Salzgemisch abgeschieden werden und dieselbe dann in das Natriumsalz wieder verwandelt werden, welche Procedur, wenn es sich um ein recht reines Salz handelt, mehrmals anzuwenden ist. Zur Abscheidung der freien Sulfinsäure wird die wässrige concentrirte

Lösung des rohen o-toluolsulfinsauren Natriums mit conc. Salzsäure versetzt, wodurch die Sulfinsäure als gelbes, schweres Oel sich absetzt, das beim längeren Stehen, am besten in einem Kältegemisch, zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Der Rest der Sulfinsäure lässt sich, nachdem man die Hauptmenge mechanisch von der Flüssigkeit getrennt hat, der letzteren durch Ausäthern entziehen. Um nun die so gewonnene Sulfinsäure in ihr Natriumsalz wieder überzuführen, suspendirt man sie in wenig Wasser und neutralisirt sehr vorsichtig mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium, wobei jegliche Erwärmung zu vermeiden ist, da sonst, wie aus dem weiter unten Angeführten ersichtlich wird, eine Zersetzung der Sulfinsäure eintritt. Sollte, was häufig nicht zu vermeiden ist, bei der Neutralisation die vorerwähnte Spaltung eintreten, so lässt sich das der neutralen Salzlösung beigemischte ölige Nebenprodukt durch Ausäthern entziehen. Bei Innehaltung der angeführten Vorsichtsmassregel erhält man aus 100 Grm. o-Toluolsulfonchlorid ca. 75 Grm. Natriumsalz der o-Toluolsulfinsäure in nicht krystallisirtem Zustande.

Lässt man die ätherische Lösung des öligen Nebenprodukts' das sich zuweilen bei der Ueberführung der freien Sulfinsäure in ihr Natriumsalz ergiebt, verdunsten und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol, so erhält man weisse Nadeln vom Schmelzp. 95°—96°, die, wie an anderer Stelle gezeigt werden wird, das o-Toluoldisulfoxyd darstellen.

Will man das Natriumsalz der o-Toluolsulfinsäure in vollständig reinem, krystallisirtem Zustande gewinnen, so engt man eine concentrirte wässrige Lösung bis zur beginnenden Krystallisation ein und lässt dann in der Kälte auskrystallisiren. Wegen der ausserordentlichen Löslichkeit des Salzes in Wasser bildet dieses Umkrystallisiren ziemliche Schwierigkeiten, doch gelingt es, auf diese Weise das Salz in Form von tafelförmigen, glasglänzenden Krystallblättchen zu erhalten, die beim Liegen an der Luft allmählich verwittern. In Wasser und 95procent. Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich, unlöslich ist es dagegen in absolutem Alkohol und Aether.

Analyse I.:

0,4461 Grm. Natriumsalz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,1276 Grm. H_2O = 28,6% H_2O.

0,3185 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1253 Grm. Na_2SO_4, entsprechend 0,04059 Grm. Natrium = 12,74% Na.

Analyse II.

0,4591 Grm. Salz verloren 0,1320 Grm. H_2O = 28,75% H_2O; 0,3271 Grm. trocknes Salz lieferten 0,1302 Grm. Na_2SO_4 = 0,04217 Grm. Na = 12,9% Na.

Die Formel $C_7H_7SO_2Na$ verlangt 12,92% Na, während, auf 4 Mol. Krystallwasser berechnet, der Gehalt an Wasser 28,80% beträgt.

Die weiteren Salze wurden analog dem Natriumsalz aus freier Sulfinsäure und den entsprechenden Carbonaten erhalten.

o-toluolsulfinsaures Baryum, $(C_7H_7SO_2)_2Ba + 3H_2O$. Dasselbe bildet Krystalle, die zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Beim Verweilen im Exsiccator über Schwefelsäure verliert das Salz sein Krystallwasser.

Analyse I.

0,3871 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0409 Grm. H_2O = 10,56% H_2O; 0,3462 Grm. wasserfreies Salz gaben nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1805 Grm. $BaSO_4$ = 0,1061 Grm. Ba = 30,7% Ba.

Analyse II.

0,3348 Grm. Substanz verloren 0,0355 Grm. H_2O = 10,61% H_2O; 0,2993 Grm. wasserfreies Salz lieferten 0,1571 Grm. $BaSO_4$ = 0,0924 Grm. Ba = 30,86% Ba.

Die obige Formel verlangt 10,77% Krystallwasser und für das getrocknete Salz 30,65% Ba. Das Salz erweist sich vollständig identisch mit dem von H. Limpricht[1]) auf andere Weise dargestellten Salze.

o-toluolsulfinsaures Strontium, $(C_7H_7SO_2)_2Sr + 3H_2O$. Weisses, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver, das leicht sein Krystallwasser verliert, leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol ist.

Analyse I.

0,1800 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0205 Grm. H_2O = 11,4% H_2O; 0,2421 Grm. trocknes Salz gaben nach dem Abrauchen mit conc. Schwefelsäure 0,1127 Grm. SO_4Sr = 0,05374 Grm. Sr = 22,21% Sr.

Die Formel $(C_7H_7SO_2)_2Sr + 3H_2O$ fordert 11,9% Krystallwasser und für das getrocknete Salz 22,02% Sr.

o-toluolsulfinsaures Calcium, $(C_7H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O$. Weisses, krystallinisches Pulver, das leicht verwittert; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

---

[1]) H. Limpricht, Ber. 20, 1249.

Analyse I.

0,5138 Grm. Salz verloren beim Erhitzen auf 105° 0,0691 Grm. H_2O = 13,46% H_2O; 0,2693 Grm. trocknes Salz gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1029 Grm. $CaSO_4$ = 0,03026 Grm. Ca = 11,23% Ca.

Die Formel $(C_7H_7SO_2)_2Ca + 3H_2O$ verlangt 13,37% Krystallwasser und für das wasserfreie Salz 11,42% Ca.

Da anfangs die Reingewinnung der freien Sulfinsäure aus ihren Salzen viele Schwierigkeiten bot, wurde eine Elementaranalyse von dem getrockneten Calciumsalz ausgeführt.

Analyse I.

0,1847 Grm. Salz lieferten bei der Elementaranalyse 0,3231 Grm. CO_2 = 0,08812 Grm. C = 47,71% C u. 0,0711 Grm. H_2O = 0,0079 Grm. H = 4,27% H.

Analyse II.

0,2172 Grm. Salz gaben 0,3824 Grm. CO_2 = 0,1043 Grm. C = 48,02% C u. 0,0899 Grm. H_2O = 0,0099 Grm. H = 4,6% H.

Der Formel $C_{14}H_{14}S_2O_4Ca$ gemäss berechnen sich die Werthe C = 48,00%, H = 4,00%.

Ausser den angeführten Salzen wurden noch das Lithiumsalz und das Kaliumsalz dargestellt. Dieselben bilden weisse, in Wasser leicht lösliche Pulver.

II. o-Toluolsulfinsäure, $C_7H_7SO_2H$.

Zur Darstellung einer analysenreinen o-Toluolsulfinsäure muss man von ganz reinem krystallirten Natriumsalz ausgehen. Da nun die Beschaffung von grösseren Mengen reinen Salzes in schönen Krystallen in Folge der ausserordentlichen Löslichkeit des Salzes in Wasser auf Schwierigkeiten stösst, so ist mithin die Darstellung einer grösseren Menge reiner, fester Säure erschwert. Um eine analysenreine Säure zu erhalten, wird die concentrirte Salzlösung mit concentrirter Salzsäure gefällt, und die filtrirte Säure dann möglichst rasch lufttrocken gemacht. Ein Umkrystallisiren der Säure war wegen ihrer grossen Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln sowie wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit von vornherein ausgeschlossen. Ist man von ganz reinem Natriumsalz ausgegangen, so erhält man daraus die o-Toluolsulfinsäure in Form von weissen, langen Nadeln vom Schmelzp. 80°. Die Säure ist identisch mit der von H. Limpricht[1]) beschriebenen.

[1]) H. Limpricht, Ber. 20, 1241.

Auch die Analysen bestätigten die Reinheit der Säure.

Analyse I.

0,1778 Grm. Säure gaben 0,3503 Grm. CO_2 = 0,09554 Grm. C = 53,73 % C u. 0,0856 Grm. H_2O = 0,0095 Grm. H = 5,34 % H.

Analyse II.

0,2500 Grm. Säure gaben 0,4921 Grm. CO_2 = 0,1342 Grm. C = 53,68 % C u. 0,1177 Grm. H_2O = 0,0131 Grm. H = 5,24 % H.

Analyse III.

0,2321 Grm. Säure gaben 0,3494 Grm. $BaSO_4$ = 0,0480 Grm. S = 20,68 % S.

Analyse IV.

0,2119 Grm. Säure gaben 0,3161 Grm. $BaSO_4$ = 0,0434 Grm. S = 20,48 % S.

Die Formel $C_7H_8SO_2$ verlangt 53,84 % C, 5,13 % H und 20,51 % S.

Schon nach ein- bis zweitägigem Liegen erfährt die Säure eine Zersetzung, so lieferte z. B. eine Säure, die 2 Tage lang gelegen hatte, 52,95 % C u. 4,0 % H, einen Tag später 50,67 % C u. 2,4 % H.

Mit conc. Schwefelsäure giebt die o-Toluolsulfinsäure beim Erwärmen eine schmutzig grüne Färbung.

Auch aus dem Baryumsalz wurde die Säure durch Zerlegen desselben mit Schwefelsäure gewonnen. Man erhält sie so in langen, sternförmig gruppirten Krystallnadeln.

Verhalten der o-Toluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser.

o-Toluoldisulfoxyd, $(C_7H_7)_2S_2O_2$.

Bekanntlich sind die Sulfinsäuren sehr leicht geneigt, sich zu zersetzen. Eine derartige Spaltung der Sulfinsäuren in Sulfonsäuren und Disulfoxyd kann schon beim längeren Liegen an der Luft eintreten, rascher erfolgt sie beim Kochen mit Wasser. Wird o-Toluolsulfinsäure ca. 3 Stunden lang mit Wasser gekocht, so sammelt sich am Boden des Gefässes ein undurchsichtiges Oel an, unreines o-Toluoldisulfoxyd, während die wässrige Flüssigkeit die o-Toluolsulfonsäure enthält. Nachdem das Oel der wässrigen Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen ist, wird es in heissem Alkohol gelöst. Die Lösung liefert dann beim Erkalten helle, glasglänzende Krystalle vom Schmelzp. 95°—96°. Dass in diesem Produkte das o-Toluoldisulfoxyd vorliegt, beweisen die nachstehenden Analysen.

Analyse I.

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,4448 Grm. CO_2 = 0,1213 Grm. C = 60,29 % C u. 0,0927 Grm. H_2O = 0,0103 Grm. H = 5,12 % H.

Analyse II.

0,2342 Grm. Substanz gaben 0,5194 Grm. CO_2 = 0,1417 Grm. C = 60,49 % C u. 0,1083 Grm. H_2O = 0,0120 Grm. H = 5,14 % H.

Analyse III.

0,1897 Grm. Substanz gaben 0,3212 Grm. $BaSO_4$ = 0,0441 Grm. S = 23,24 % S.

Für die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$ berechnen sich die Werthe:

C = 60,48 %, H = 5,04 %, S = 23,02 %.

Dass in der vom o-Toluoldisulfoxyd getrennten wässrigen Lösung o-Toluolsulfonsäure enthalten ist, wurde wie folgt erkannt. Die wässrige Lösung wurde nach Zusatz von kohlensaurem Kalium zur Trockne gedunstet, der Rückstand mit Phosphorpentachlorid behandelt und das so resultirende Chlorid in das bekannte o-Toluolsulfonamid vom Schmelzp. 153° übergeführt. Es ist sonach beim Kochen der o-Toluolsulfinsäure mit Wasser eine Spaltung in o-Toluolsulfonsäure und o-Toluoldisulfoxyd eingetreten.

Dass Sulfinsäuren, wenn sie aus ihren Salzen durch Salzsäure abgeschieden werden, grosse Neigung zum Zerfall in Sulfonsäure und Disulfoxyd besitzen, ist eine bekannte Thatsache. Dieselbe Zersetzung kann auch beim längeren Liegen der freien Sulfinsäuren auftreten. Sie tritt aber auch ein, wenn man freie Sulfinsäure ohne genügende Vorsicht mit Soda neutralisirt behufs Ueberführung in ihr Natriumsalz. Dies wird bewiesen durch das Auftreten des Nebenproduktes bei der Darstellung des o-toluolsulfinsauren Natriums. Dieses Nebenprodukt hatte dieselben Eigenschaften, wie das aus der freien o-Toluolsulfinsäure beim Kochen mit Wasser gewonnene o-Toluoldisulfoxyd. Beide Körper bilden glasglänzende, helle Krystalle vom Schmelzp. 95°—96°, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Auch die Analyse bestätigt, dass in dem Nebenprodukte bei der Gewinnung des o-toluolsulfinsauren Natriums das o-Toluoldisulfoxyd vorliegt.

Analyse I.

0,2382 Grm. Substanz gaben 0,5270 Grm. CO_2 = 0,1437 Grm. C = 60,33 % C u. 0,1106 Grm. H_2O = 0,0123 Grm. H = 5,16 % H.

Analyse II.

0,1673 Grm. Substanz lieferten 0,2826 Grm. $BaSO_4$ = 0,0388 Grm. S = 23,19% S.

Diese analytischen Daten stimmen aber auf die Formel des Toluoldisulfoxydes, $C_{14}H_{14}S_2O_2$, welche 60,43% C, 5,04% H u. 23,02% S verlangt.

Nach R. Otto[1]) sind bekanntlich die Disulfoxyde als Ester von Thiosulfonsäuren aufzufassen. Es läge demnach in dem o-Toluoldisulfoxyd der o-Tolylester der o-Tolylthiosulfonsäure vor von der Formel $C_7H_7SO_2S.C_7H_7$.

Derartige Ester werden aber bei der Einwirkung von Zinkstaub zerlegt in Zinksalze der Sulfinsäure und Zinkmercaptide des entsprechenden Sulfhydrates. Es musste also hier aus dem o-Toluoldisulfoxyd das Zinksalz der o-Toluolsulfinsäure und die Zinkverbindung des o-Toluolsulfhydrates entstehen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt, beide Verbindungen wurden als Reactionsprodukte erhalten und die Zinkverbindung des Mercaptans durch Ueberführung in das o-Thiokresol (Siedep. 188°) identificirt.

III. Verhalten des o-Toluoldisulfoxydes gegen Kalilauge.

Darstellung des o-Tolyldisulfides, $(C_7H_7)_2S_2$.

Wie R. Otto und A. Rössing[2]) gezeigt haben, werden die Disulfoxyde bei der Einwirkung von Lauge in der Wärme im Sinne der nachstehenden Gleichungen zerlegt:

$$\text{I.}\quad (R.SO_2S.R)_2 + 2H_2O = 3R.SO_2H + RSH.$$

$$\text{II.}\quad R.SO_2SR + R.SH = R.SO_2H + R_2S_2.$$

Eine analoge Behandlung des o-Toluoldisulfoxydes musste die Bildung von o-Tolyldisulfid zur Folge haben.

Um diese Frage experimentell zu entscheiden, wurde o-Toluoldisulfoxyd mit Kalilauge (1,2) gemischt und die Reaction dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Hierbei schied sich ein schweres, gelbes Oel ab, das nach zweitägigem Stehen erstarrte und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schwach gelblich gefärbte Blättchen vom

[1]) R. Otto, Ber. 10, 2183.

[2]) R. Otto u. A. Rössing, Ber. 19, 1235.

Schmelzp. 38° darstellte. In diesem Körper lag, wie die nachstehenden Analysen zeigen, das o-Tolyldisulfid vor.

Analyse I.

0,2174 Grm. Substanz gaben 0,5429 Grm. CO_2 = 0,1481 Grm. C = 68,12 % C u. 0,1123 Grm. H_2O = 0,0125 Grm. H = 5,75 % H.

Analyse II.

0,1836 Grm. Substanz gaben 0,3508 Grm. $BaSO_4$ = 0,0482 Grm. S = 26,23 % S.

Analyse III.

0,2679 Grm. Substanz gaben 0,5105 Grm. $BaSO_4$ = 0,0701 Grm. S = 26,19 % S.

Das o-Tolyldisulfid, $C_{14}H_{14}S_2$, fordert 68,29 % C, 5,69 % H u. 26,02 % S.

Dass neben dem Disulfid noch o-Thiokresol und o-toluolsulfinsaures Salz gebildet waren, wurde wie folgt erkannt. Die von dem Disulfid getrennte alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure behufs Ueberführung des Kaliumhydroxydes in Kaliumcarbonat behandelt, wobei in Folge der Zersetzung des Kaliummercaptides deutlich der Geruch von Thiokresol auftrat, während in dem Verdunstungsrückstande in bekannter Weise leicht das sulfinsaure Salz nachgewiesen werden konnte.

IV. Verhalten der o-Toluolsulfinsäure gegen nascirenden Wasserstoff.

Trägt man o-toluolsulfinsaures Natrium unter Abkühlung in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemisch von granulirtem Zink und Salzsäure ein, so wird die Sulfinsäure in ein Gemisch von o-Tolyldisulfid und o-Thiokresol verwandelt. Wird nicht für genügende Abkühlung bei der Reduction gesorgt, so tritt leicht eine Zersetzung der Sulfinsäure in Sulfonsäure und Disulfoxyd ein. Es lässt sich also, wie von vornherein anzunehmen war, die o-Toluolsulfinsäure durch nascirenden Wasserstoff in o-Thiokresol überführen, von dem allerdings ein Theil leicht in o-Tolyldisulfid übergeht. Will man das Gemisch auf Thiokresol verarbeiten, so fügt man einen Ueberschuss von Zinkstaub hinzu und erwärmt. Hierdurch wird das Disulfid in das Zinkmercaptid des o-Thiokresols verwandelt. Wird jetzt von Neuem mit Salzsäure angesäuert, so wird das Mercaptid zerlegt und nun kann das gesammte Thiokresol mit Wasserdämpfen abgetrieben werden.

V. Reduction der o-Toluolsulfinsäure mittelst Schwefelwasserstoff.

Gelegentlich früherer von R. Otto und W. Voigtländer unternommener, jedoch noch nicht veröffentlichter Versuche zeigte sich, dass die β-Naphtalinsulfinsäure in methylalkoholischer Lösung beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Umwandlung zu Polysulfiden erfuhr. Leitet man in eine methylalkoholische Lösung der o-Toluolsulfinsäure gewaschenes und getrocknetes Schwefelwasserstoffgas ca. 40 Stunden lang ein, so scheidet sich allmählich ein braunes Oel ab, welches nach beendigtem Einleiten mechanisch von der methylalkoholischen Lösung getrennt wird. Verdunstet man diese methylalkoholische Lösung, so resultirt ebenfalls ein Oel, welches etwas heller gefärbt als das zuerst abgeschiedene erscheint. Eine weitere Reinigung der Oele konnte durch Lösen in Benzol, bezw. Alkohol, Filtriren und Verdunsten der Filtrate erzielt werden.

Analyse des direct aus Methylalkohol abgeschiedenen Oeles nach der Reinigung desselben durch Lösen in Benzol.

0,2331 Grm. Oel gaben 0,8001 Grm. $BaSO_4$ = 0,1098 Grm. S = 47,14 % S.

Ein Pentasulfid von der Formel $(C_7H_7)_2S_5$ verlangt 46,78 % S.

Analyse des in Methylalkohol gelöst gebliebenen Oeles nach dem Reinigen durch Alkohol.

0,2831 Grm. Oel gaben 0,8582 Grm. $BaSO_4$ = 0,1175 Grm. S = 41,5 % S.

Wie die Analyse zeigt, liegt in dem zweiten Reactionsprodukte ein Tetrasulfid vor von der Formel $(C_7H_7)_2S_4$. Dasselbe verlangt 41,29 % S.

Es sind somit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die in Melhylalkohol gelöste o-Toluolsulfinsäure entstanden o-Tolylpentasulfid und o-Tolyltetrasulfid. Beide Sulfide zeigen einen zwiebelartigen Geruch und verbrennen mit stark russender Flamme. Beide Sulfide sind in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, löslich und unterscheiden sich dieselben ausser ihrer Farbe durch ihre verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol.

Das o-Tolyltetrasulfid wurde ferner noch nach der Methode von Claesson[1]) aus o-Thiokresol und Einfach-Chlorschwefel dargestellt. Das so gewonnene Reactionsprodukt zeigte dieselben Eigenschaften wie das mittelst Schwefelwasserstoff

[1]) P. Claesson, dies. Journ. [2] 15, 214.

erhaltene Produkt. Auch die Analyse bestätigte, dass hier ein Tetrasulfid vorlag.

Analyse.

0,3037 Grm. Oel gaben 0,9111 Grm. $BaSO_4$ = 0,1251 Grm. S = 41,19 % S., während die Formel $(C_7H_7)_2S_4$ verlangt 41,29 % S.

VI. Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Halogene und Halogenalkyle.

Die Behandlung des o-toluolsulfinsauren Natriums mit den Halogenen führte, wie dies R. Otto und J. Troeger [1]) schon an anderen sulfinsauren Salzen nachgewiesen haben, auch hier zu den Halogenanhydriden der o-Toluolsulfonsäure. Lässt man Chlor auf das Sulfinat in wässriger Lösung einwirken, so resultirt o-Toluolsulfonchlorid, die analoge Reaction mit Brom führte zum o-Toluolsulfonbromid. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische Fällung vom Schmlzp. 90°; löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse I.

0,2984 Grm. Substanz gaben 0,2382 Grm. AgBr = 0,10136 Grm. Br = 33,98 % Br.

Analyse II.

0,2765 Grm. Substanz gaben 0,2213 Grm. AgBr = 0,0941 Grm. Br = 34,03 % Br.

o-Toluolsulfonbromid, $C_7H_7SO_2Br$, fordert 34,07 % Br.

Bei der Einwirkung einer alkoholischen Jodlösung auf die wässrige Lösung des o-toluolsulfinsauren Natriums wurde ein eigelber Niederschlag erhalten, der vermuthlich aus o-Toluolsulfonjodid bestand, dessen Analyse jedoch wegen der Unbeständigkeit des Produktes unterbleiben musste.

Nach der Synthese von R. Otto [2]) kann man durch Umsetzung der sulfinsauren Salze mit Halogenalkylen zu den Sulfonen gelangen. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Sulfonen dargestellt, und zwar wurde immer ein Ueberschuss an Sulfinat angewendet, da solches sich nach vollendeter Umsetzung leicht durch Wasser beseitigen liess, während anderseits die Trennung von unverändertem Halogenalkyl von den meist öligen Sulfonen Schwierigkeiten bereitete.

---

[1]) R. Otto u. J. Troeger, Ber. 24, 478.

[2]) R. Otto, Ber. 13, 1272.

Methyl-o-tolylsulfon, o-$C_7H_7SO_2 . CH_3$.

Dasselbe wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung von o-toluolsulfinsaurem Natrium mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Nach dem Versetzen des Rohrinhaltes mit Wasser lässt sich durch Aether das gebildete Sulfon entziehen. Dasselbe bildet ein goldgelbes Oel.

Analyse I.

0,2881 Grm. Substanz gaben 0,5946 Grm. CO_2 = 0,1632 Grm. C = 56,29 % C u. 0,1582 Grm. H_2O = 0,0176 Grm. H = 6,10 % H.

Analyse II.

0,2486 Grm. Substanz gaben 0,5134 Grm. CO_2 = 0,1400 Grm. C = 56,32 % C u. 0,1327 Grm. H_2O = 0,0147 Grm. H = 5,91 % H.

Analyse III.

0,2731 Grm. Substanz gaben 0,3793 Grm. $BaSO_4$ = 0,0521 Grm. S = 19,07 % S.

Die Formel $C_8H_{10}SO_2 = C_7H_7SO_2 . CH_3$ fordert 56,48 % C, 5,88 % H und 18,82 % S.

Aethyl-o-tolylsulfon, o-$C_7H_7 . SO_2 . C_2H_5$.

Wird beim 20stündigen Erhitzen der alkoholischen Lösungen von sulfinsaurem Salz und Aethylbromid als goldgelbes Oel gewonnen.

Analyse I.

0,3082 Grm. Substanz gaben 0,6615 Grm. CO_2 = 0,1804 Grm. C = 58,53 % C u. 0,1847 Grm. H_2O = 0,0205 Grm. H = 6,65 % H.

Analyse II.

0,2703 Grm. Substanz gaben 0,5799 Grm. CO_2 = 0,1582 Grm. C = 58,52 % C u. 0,1614 Grm. H_2O = 0,0179 Grm. H = 6,62 % H.

Analyse III.

0,1976 Grm. Substanz gaben 0,2516 Grm. $BaSO_4$ = 0,03455 Grm. S = 17,48 % S.

Die Formel $C_9H_{12}SO_2 = C_7H_7 . SO_2 . C_2H_5$ verlangt 58,69 % C, 6,53 % H und 17,39 % S.

Normalpropyl-o-tolylsulfon, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . SO_2 . C_7H_7$.

Wird aus Normalpropylbromid und sulfinsaurem Salz dargestellt. Dasselbe bildet ein gelbes Oel.

Analyse I.

0,2373 Grm. Substanz gaben 0,5287 Grm. CO_2 = 0,1442 Grm. C = 60,76 % C u. 0,1538 Grm. H_2O = 0,0171 Grm. H = 7,21 % H.

Analyse II.

0,1978 Grm. Substanz gaben 0,2339 Grm. $BaSO_4$ = 0,0321 Grm. S = 16,23 % S.

Die Formel $C_{10}H_{14}SO_2 = C_7H_7 . SO_2 . C_3H_7$ fordert 60,61 % C, 7,07 % H und 16,16 % S.

Isopropyl-o-tolylsulfon, $(CH_3)_2 . CH . SO_2 . C_7H_7$.

Dasselbe bildet sich als gelbes Oel bei der Einwirkung von Isopropylbromid auf sulfinsaures Salz.

Analyse.

0,2134 Grm. Substanz gaben 0,2535 Grm. $BaSO_4$ = 0,0348 Grm. S = 16,31 % S.

Für die Formel $C_{10}H_{14}SO_2 = (CH_3)_2CH . SO_2C_7H_7$ berechnen sich 16,16 % S.

Normalbutyl-o-tolylsulfon, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . SO_2 . C_7H_7$.

Wird als gelbes Oel bei der Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf normales Butylbromid erhalten.

Analyse I.

0,1923 Grm. Substanz gaben 0,4377 Grm. CO_2 = 0,1193 Grm. C = 62,08 % C u. 0,1319 Grm. H_2O = 0,01465 Grm. H = 7,62 % H.

Analyse II.

0,2017 Grm. Substanz gaben 0,2287 Grm. $BaSO_4$ = 0,0314 Grm. S = 15,57 % S.

Die Formel $C_{11}H_{16}SO_2 = C_4H_9 . SO_2 . C_7H_7$ fordert 62,26 % C, 7,55 % H und 15,09 % S.

Isobutyl-o-tolylsulfon, $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . SO_2 . C_7H_7$.

Bildet sich als hellgelbes Oel aus sulfinsaurem Salz und Isobutylbromid.

Analyse I.

0,2211 Grm. Substanz gaben 0,5035 Grm. CO_2 = 0,1373 Grm. C = 62,10 % C u. 0,1534 Grm. H_2O = 0,0170 Grm. H = 7,7 % H.

Analyse II.

0,1876 Grm. Substanz gaben 0,2075 Grm. $BaSO_4$ = 0,0285 Grm. S = 15,18 % S.

Die Formel $C_{11}H_{16}SO_2$ verlangt 62,26 % C, 7,55 % H u. 15,09 % S.

Normalamyl-o-tolylsulfon, $CH_3 . (CH_2)_3 . CH_2 . SO_2 . C_7H_7$.

Wird aus Amylbromid und sulfinsaurem Salz als hellbraunes Oel gewonnen.

Analyse I.

0,1746 Grm. Substanz gaben 0,4116 Grm. CO_2 = 0,11225 Grm C = 64,29 % C u. 0,1281 Grm. H_2O = 0,0142 Grm. H = 8,13 % H.

Analyse II.

0,2247 Grm. Substanz gaben 0,2336 Grm. $BaSO_4$ = 0,0321 Grm. S = 14,27 % S.

Für die Formel $C_{12}H_{18}SO_2 = C_5H_{11}.SO_2.C_7H_7$ berechnen sich die Werthe 63,72 % C, 7,96 % H und 14,16 % S.

β-Hexyl-o-tolylsulfon, $C_4H_9.CH(SO_2C_7H_7).CH_3$.

Wird als braunes Oel gewonnen, wenn man sekundäres Hexyljodid mit sulfinsaurem Salz im Rohr auf 100° erhitzt.

Analyse I.

0,1973 Grm. Substanz gaben 0,4694 Grm. CO_2=0,1280 Grm. C = 64,88 % C u. 0,1501 Grm. H_2O = 0,0167 Grm. H = 8,46 % H.

Analyse II.

0,2182 Grm. Substanz gaben 0,2094 Grm. $BaSO_4$ = 0,0288 Grm. S = 13,19 % S.

Die Formel $C_{13}H_{20}SO_2 = C_6H_{13}.SO_2.C_7H_7$ verlangt folgende Werthe: 65,00 % C, 8,34 % H und 13,33 % S.

Cetyl-o-tolylsulfon, $C_{16}H_{33}.SO_2.C_7H_7$.

Erhitzt man Cetyljodid und sulfinsaures Salz ca. 30 Stunden lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade, so wird ein gelblich weisser, flockiger Körper abgeschieden, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol feine Krystallnadeln liefert, die zu warzenförmigen Gruppen vereinigt sind. Schmelzp. 65°.

Analyse I.

0,1300 Grm. Substanz gaben 0,3460 Grm. CO_2 = 0,0944 Grm. C = 72,6 % C u. 0,1226 Grm. H_2O = 0,01362 Grm. H = 10,48 % H.

Analyse II.

0,1567 Grm. Substanz gaben 0,4166 Grm. CO_2 = 0,11362 Grm. C = 72,5 % C u. 0,1491 Grm. H_2O = 0,0166 Grm. H = 10,59 % H.

Analyse III.

0,1628 Grm. Substanz gaben 0,1020 Grm. $BaSO_4$ = 0,0140 Grm. S = 8,60 % S.

Die Formel $C_{23}H_{40}SO_2 = C_{16}H_{33}SO_2.C_7H_7$ fordert 72,63 % C 10,51 % H und 8,43 % S.

Benzyl-o-tolylsulfon, $C_7H_7.SO_2.C_6H_5.CH_2$.

Entsteht als dunkelgelbes, scharf riechendes Oel aus sulfinsaurem Salz und Benzylchlorid.

Analyse I.

0,1634 Grm. Substanz gaben 0,4093 Grm. CO_2 = 0,1116 Grm. C = 68,32 % C u. 0,0831 Grm. H_2O = 0,0092 Grm. H = 5,63 % H.

Analyse II.

0,2132 Grm. Substanz gaben 0,2002 Grm. $BaSO_4$ = 0,0275 Grm. S = 12,89 % S.

Die Formel $C_{14}H_{14}SO_2 = C_7H_7 . SO_2 . C_7H_7$ verlangt die Werthe 68,29 % C, 5,69 % H und 13,01 % S.

Verhalten der angeführten Monosulfone gegen Alkalien und reducierende Agentien. Die oben beschriebenen Sulfone bilden bis auf das Cetyltolylsulfon Oele, die beim Erhitzen Zersetzung erfahren. Bei mehrstündigem Erwärmen mit Normalnatronlauge fand keine Einwirkung statt, es konnte stets die angewandte Lauge vollständig mit Normalsalzsäure zurücktitrirt werden. Es sind sonach diese Monosulfone als nicht verseifbar anzusprechen. Ebenfalls ein negatives Resultat lieferte die Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die Sulfone. Sie sind somit auch in saurer Lösung nicht reducirbar.

VII. Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Halogenverbindungen von der Formel $C_nH_{2n}X_2$.

Wie zu erwarten war, führte die Behandlung des sulfinsauren Salzes mit Alkylenhaloïden zu den Disulfonen. Als Alkylenhaloïde wurden angewandt Aethylenbromid, Propylenbromid und Trimethylenbromid.

Aethylendi-o-tolylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . C_7H_7 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_7H_7 \end{array} .$$

Circa 20stündiges Erhitzen der alkoholischen Lösung von sulfinsaurem Salz mit Aethylenbromid auf dem Wasserbade lieferte das Aethylenditolylsulfon. Durch Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung und nachheriges Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man das Disulfon in Form von feinen, weissen Nadeln vom Schmlzp. 94°—95°. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse I.

0,1216 Grm. Substanz gaben 0,2523 Grm. CO_2 = 0,0688 Grm. C = 56,51 % C u. 0,0623 Grm. H_2O = 0,00692 Grm. H = 5,70 % H.

Analyse II.

0,1866 Grm. Substanz gaben 0,3864 Grm. CO_2 = 0,1054 Grm. C = 56,48 % u. 0,0912 Grm. H_2O = 0,00101 Grm. H = 5,41 % H.

Analyse III.

0,2012 Grm. Substanz gaben 0,2804 Grm. $BaSO_4$ = 0,0385 Grm. S = 19,13 % S.

Die Formel $C_{16}H_{18}S_2O_4 = C_7H_7 . SO_2 . CH_2 . CH_2 . SO_2 . C_7H_7$ fordert 56,80 % C, 5,32 % und 18,94 % S.

Gegen nascirenden Wasserstoff verhält sich dass Aethylen-di-o-tolylsulfon indifferent. Löst man es nämlich in alkoholischer Salzsäure und lässt granulirtes Zink darauf einwirken, so kann doch nach mehrtägigem Erwärmen immer nur das ursprüngliche Sulfon wieder isolirt werden. Zeigt somit das Disulfon eine Uebereinstimmung mit den Monosulfonen der o-Tolylreihe, so ist doch ein wesentlicher Unterschied zwischen den Mono- und Disulfonen bei der Behandlung mit Kalilauge zu bemerken. Erhitzt man das Aethylendi-o-tolylsulfon mit $33^1/_3$proc. Kalilauge zum Sieden, bis völlige Lösung des Sulfons eingetreten ist, schüttelt nach dem Erkalten wiederholt mit Aether aus und verdunstet, nach vorherigem Trocknen, die ätherische Lösung, so resultirt ein farbloses Oel, welches der Analyse zufolge den o-Tolylsulfonäthylalkohol darstellt. Die wässrige alkalische Lösung enthält sulfinsaures Salz, so dass die Einwirkung von Kalilauge auf das Disulfon im Sinne der nachstehenden Gleichung erfolgt sein muss.

$$\begin{array}{l} CH_2 . SO_2 . C_7H_7 \\ | \\ CH_2 . SO_2 . C_7H_7 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH_2 . SO_2C_7H_7 \\ | \\ CH_2-OH \end{array} + C_7H_7SO_2K.$$

Analyse.

0,2642 Grm. Substanz gaben 0,5177 Grm. CO_2 = 0,1412 Ggrm. C = 53,44 % C u. 0,1448 Grm. H_2O = 0,0161 Grm. H = 6,13 % H.

Die Formel $C_9H_{12}SO_3 = C_7H_7SO_2 . CH_2 . CH_2OH$ verlangt nachstehende Werthe: 54,00 % C und 6,00 % H.

Der o-Tolylsulfonäthylalkohol oder das Oxyäthyl-o-tolylsulfon bildet ein syrupöses, farb- und geruchloses Oel von neutraler Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Aether, wenig in Wasser, mehr in alkalihaltigem Wasser.

Propylendi-o-tolylsulfon,

$$\begin{array}{l} CH(SO_2C_7H_7) . CH_3 \\ | \\ CH_2 . SO_2C_7H_7 \end{array}.$$

Wird als syrupöses, braunes Oel beim ca. 40stündigen Erhitzen von sulfinsaurem Salz mit Propylenbromid erhalten.

Analyse.

0,3030 Grm. Substanz gaben 0,6418 Grm. CO_2 = 0,1751 Grm. C = 57,77 % C u. 0,1578 Grm. H_2O = 0,0175 Grm. H = 5,81 % H.

Die Formel $C_{17}H_{20}S_2O_4$ fordert 57,95 % C und 5,69 %.

Trimethylendi-o-tolylsulfon,

$$CH_2\langle{CH_2 . SO_2C_7H_7 \atop CH_2 . SO_2C_7H_7}.$$

Wird als gelbbraunes, dickflüssiges Oel aus sulfinsaurem Salz und Trimethylenbromid gewonnen.

Analyse.

0,2391 Grm. Substanz gaben 0,5068 Grm. CO_2 = 0,1382 Grm. C = 57,80 % u. 0,1261 Grm. H_2O = 0,0140 Grm. H = 5,86 % H.

Die Formel $C_{17}H_{20} . S_2O_4$ verlangt 57,95 % C und 5,69 % H.

VIII. Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Allyltribromid.

Um zu einem Repräsentanten eines Trisulfons zu gelangen, wurde Alltyltribromid mit sulfinsaurem Salz in alkoholischer Lösung ca. acht Stunden im Rohr erhitzt. Das so gewonnene Allyltri-o-tolylsulfon, $C_3H_5(SO_2 . C_7H_7)_3$ bildet ein ziemlich farbloses, stechend riechendes Oel, das beim längeren Stehen sich bräunt und schliesslich verharzt.

Analyse.

0,1348 Grm. Substanz gaben 0,2803 Grm. CO_2 = 0,07644 Grm. C = 56,71 % C u. 0,0615 Grm. H_2O = 0,0068 Grm. H = 5,04 % H.

Für die Formel des Allyltritolylsulfons, $C_{24}H_{26}S_3O_6 = C_3H_5(SO_2C_7H_7)_3$, berechnen sich die Werthe: 56,92 % C und 5,14 % H.

IX. Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Allylbromid.

Allyl-o-tolylsulfon, $C_3H_5 . SO_2 . C_7H_7$.

Zur Darstellung des genannten Sulfons erhitzt man entweder trockenes sulfinsaures Salz mit einem Ueberschuss von Allylbromid ca. 40 Stunden lang auf dem Wasserbade oder man nimmt das Erwärmen in alkoholischer Lösung vor. Im ersteren Falle wird das überschüssige Allylbromid, das leicht am Geruch erkannt werden kann, abdestillirt, und der Rückstand hierauf mit Wasser versetzt. Das auf diese Weise ölig sich

abscheidende Sulfon lässt sich durch Ausäthern entziehen. Die getrocknete ätherische Lösung liefert alsdann nach dem Abdunsten des Aethers das Allyltolylsulfon als braunes Oel, das in den üblichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, löslich ist.

Analyse I.

0,2677 Grm. Substanz gaben 0,5998 Grm. CO_2 = 0,1636 Grm. C = 61,11 % C u. 0,1501 Grm. H_2O = 0,0167 Grm. H = 6,23 % H.

Analyse II.

0,3200 Grm. Substanz gaben 0,7190 Grm. CO_2 = 0,1961 Grm. C = 61,28 % C u. 0,1737 Grm. H_2O = 0,0193 Grm. H = 6,03 % H.

Analyse III.

0,2584 Grm. Substanz gaben 0,3061 Grm. $BaSO_4$ = 0,0420 Grm. S = 16,26 % S.

Die vorstehenden Analysen bestätigen, dass in dem Reactionsprodukte das Allyltolylsulfon vorgelegen, dessen Formel

$$C_{10}H_{12}SO_2 = CH_2:CH.CH_2.SO_2C_7H_7$$

folgende Werthe verlangt: C = 61,22 %, H = 6,12 %, S = 16,33 %.

Als ungesättigtes Sulfon vermag das Allyltolylsulfon 1 Molekül Halogen zu addieren, indem es z. B. bei Einwirkung von Brom sich im Sinne der nachstehenden Gleichung umsetzt.

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2SO_2C_7H_7 \end{array} + 2Br = \begin{array}{l} CH_2.Br \\ | \\ CH.Br \\ | \\ CH_2.SO_2C_7H_7 \end{array}.$$

Lässt man zu der Lösung des Allyltolylsulfons in Eisessig nach und nach etwas mehr als die berechnete Menge Brom zufliessen, so wird dieses unter Erwärmung aufgenommen. Nach vollendeter Reaction fällt Wasser aus der Eisessiglösung ein rothgelbes Oel, das, nachdem es mechanisch von der Flüssigkeit getrennt ist, einige Zeit auf dem Wasserbade behufs Entfernung des überschüssigen Broms erwärmt wird. Man erhält so das Allyl-o-tolylsulfon als goldgelbes Oel, das in einer Kältemischung theilweise krystallinisch erstarrt, beim Herausnehmen aus dem Kältegemisch aber wieder ölig wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Analyse I.

0,2481 Grm. Substanz gaben 0,2612 Grm. AgBr = 0,1115 Grm. Br = 44,80 % Br.

Analyse II.

0,1976 Grm. Substanz gaben 0,2088 Grm. AgBr = 0,08885 Grm. Br = 44,96 % Br.

Die Formel des Allyltolylsulfondibromids,

$C_{10}H_{12}SO_2Br_2 = CH_2 . Br . CHBr . CH_2 . SO_2C_7H_7$

verlangt 44,94 % Br.

Das so gewonnene Dibromid wird beim Kochen mit Wasser unter gewöhnlichem Drucke nicht verändert. Erst wenn man es längere Zeit mit Wasser im Rohr auf 120° erhitzt, findet Abspaltung von Bromwasserstoff statt. Die wässrige Flüssigkeit reagirt stark sauer, während das Umsetzungsprodukt halogenfreie Krystallnadeln darstellt. Da diese Umsetzung mit Wasser nur schwierig erfolgt, so musste vorläufig die eingehende Untersuchung unterbleiben.

Ganz analog dem freien Halogen verhält sich auch das Allyltolylsulfon Halogenwasserstoff gegenüber. Bromwasserstoff lagert sich leicht an das Sulfon an und liefert ein Bromadditionsprodukt von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHBr . CH_2 . SO_2 . C_7H_7 \end{array} .$$

Die Addition von Bromwasserstoff an das Sulfon erfolgt, wenn man letzteres mit Eisessigbromwasserstoff ca. acht Stunden lang im Rohr auf 150° erhitzt. Nach beendeter Einwirkung lässt sich das Bromwasserstoffadditionsprodukt aus der Eisessiglösung mittelst Wasser als Oel entziehen. Zur Entfernung der etwa in dem Oel noch enthaltenen Essigsäure und Bromwasserstoffsäure erwärmt man das nach dem Abdunsten des Aethers resultierende Oel auf dem Wasserbade und nimmt es dann in Alkohol auf. Auch aus der alkoholischen Lösung wird das Bromwasserstoffadditionsprodukt beim Verdunsten des Alkohols als Oel abgeschieden.

Analyse I.

0,3419 Grm. Substanz gaben 0,2287 Grm. AgBr = 0,0973 Grm. Br = 28,47 % Br.

Analyse II.

0,2103 Grm. Substanz gaben 0,1414 Grm. AgBr = 0,0602 Grm. Br = 28,62 % Br.

Die Analysen zeigen, dass in dem Reactionsprodukt von Allyltolylsulfon und Bromwasserstoffsäure das Monobrompropyltolylsulfon von der Formel $C_{10}H_{13}SO_2Br$, vorliegt welches 28,88 % Br verlangt.

X. Verhalten des o-toluolsulfinsauren Natriums gegen Monochloraceton.

o-Tolylsulfonaceton, $C_7H_7 . SO_2 . CH_2 . CO . CH_3$.

Um auch die Eigenschaften eines Sulfonketons der o-Tolylreihe kennen zu lernen, liessen wir mehrere Tage lang sulfinsaures Salz und Monochloraceton in alkoholischer Lösung auf einander einwirken. Nach vollendeter Umsetzung wurde der Alkohol durch Abdunsten entfernt und unverändertes sulfinsaures Salz dem Rückstande durch warmes Wasser entzogen. Das o-Tolylsulfonaceton hinterblieb hierbei als ziemlich dunkelbraunes Oel, dessen starke Färbung durch Schütteln mit Thierkohle nur wenig geschwächt wurde. Trotzdem die verschiedensten Versuche zur Reinigung des öligen Reactionsproduktes angestellt wurden, konnte das Tolylsulfonaceton nicht ganz analysenrein erhalten werden. Es enthielt immer noch geringe Spuren von Chloraceton beigemengt, die selbst durch wiederholte Behandlung mit sulfonsaurem Salz nicht beseitigt werden konnten. Die Elementaranalyse lieferte daher nur annähernde Werthe, auf deren Anführung wir hier verzichten wollen. Da auch die Derivate des Sulfonketons, z. B. das Oxim sowie das Hydrazon, nicht krystallinisch erhalten werden konnten, so wurden die weiteren Versuche, das Sulfonketon näher zu charakterisiren, aufgegeben.

Uebersieht man die grosse Reihe der im Vorstehenden beschriebenen Derivate des o-toluolsulfinsauren Natriums, so ist für dieselben besonders charakteristisch, dass sie, mit wenigen Ausnahmen, nur ölige Produkte darstellen, die selbst durch Abkühlung nicht zum Erstarren gebracht werden können und fast durchweg wie das o-Toluolsulfonchlorid von dunkelgelber bis brauner Färbung sind. In der öligen Beschaffenheit dieser ortho-Derivate der Toluolreihe liegt ein wesentliches Unterscheidungsmaterial von den entsprechenden Produkten der para-Reihe vor, die fast durchweg schön krystallisirende Körper bilden.

Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden.

XIII. Fr. Riedel: Ueber die Einwirkung von Cyanessigester, bezw. Benzylcyanid auf Aldehyde, Ketone, Aldehydammoniak etc.

Einleitung.

Nachdem Carrick[1]) durch Condensation von Benzaldehyd und Cyanessigester den α-Cyanzimmtsäureester dargestellt hatte, lag es nahe, mit anderen aromatischen Aldehyden die gleiche Condensation zu versuchen. Das allen diesen Reactionen zu Grunde liegende Schema musste sich durch folgende Gleichung ausdrücken lassen:

$$XC\langle{}^{H}_{O} + CH_2\langle{}^{CN}_{COOC_2H_5} = XCH = C(CN)COOC_2H_5 + H_2O.$$

Bechert[2]), der mit einigen Aldehyden diese Reaction studirte, fand dies auch bis auf einen Fall bestätigt.

Durch die nachfolgenden Versuche, die ich auf Anregung von Hrn. Prof. von Meyer ausführte, soll nun die Giltigkeit der vorstehenden Reaction an einigen Aldehyden weiter erwiesen werden. Wie man aus der angeführten Gleichung ersieht, findet die Condensation zwischen Aldehyd und Cyanessigester in der Weise statt, dass der Methylenwasserstoff des Esters sich mit dem Sauerstoff des Aldehyds zu Wasser vereinigt. Man konnte sich hier fragen, ob die Reaction wesentlich würde beeinflusst werden, wenn man die mit dem Cyanmethyl verbundene Carboxäthylgruppe durch eine andere Gruppe, z. B. Phenyl, oder wenn man im Aldehyd das mit dem Carbonyl verbundene Wasserstoffatom durch ein anderes Radical ersetzte. Frost[3]) hatte die erste Frage erledigt, indem er zeigte, dass bei Anwendung von Benzylcyanid an Stelle von Cyanessigester das allgemeine Reactionsschema bestehen blieb. Der Beantwortung

---

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 500.
[2]) Das. 50, 6.
[3]) Ann. Chem. 250, 156.

der zweiten Frage wurde dadurch näher getreten, dass auch Ketone, und zwar aromatische, in das Bereich der Untersuchungen gezogen wurden. Aliphatische Aldehyde und Ketone reagiren mit Cyanessigester und Benzylcyanid nicht. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen, indem Aldehydammoniak statt Aldehyd genommen wurde, gelang es jedoch, auch diesen in Reaction mit Cyanessigester, bezw. Diacetonitril zu bringen.

Einwirkung von p-Oxybenzaldehyd auf Cyanessigester.

p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester, $(OH)C_6H_4 . CH{=}C(CN)COOC_2H_5$.

Durch Auflösen von 10 Grm. p-Oxybenzaldehyd und 18,5 Grm. Cyanessigester (die Zahlen entsprechen molekularen Mengen) in einem geringen Ueberschusse von mässig warmem absoluten Alkohol erhält man nach Zusatz von geringen Mengen Natriumalkoholat nach kurzem Stehen eine beträchtliche Ausscheidung gut ausgebildeter, nadelförmiger Krystalle von gelber Farbe. Nach dem Absaugen wird dieser Krystallbrei mit wenig absolutem Alkohol gewaschen, wodurch ein grosser Theil der anhaftenden, stark gelb färbenden Mutterlauge entfernt wird. Schliesslich wird das Condensationsprodukt durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in gelber Farbe gewonnen. Da es sehr leicht löslich in Alkohol ist, so kann man beim starken Verdünnen der Mutterlaugen mit Wasser immer eine bedeutende Menge des Körpers in weissen Krystallflocken ausfällen. Dieselben nehmen beim Erhitzen nach dem Trocknen wieder die gelbliche Farbe an, die der Körper hat, wenn man ihn aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeuten sind quantitativ. Es sei hier betont, dass der Zusatz des Claisen'schen Condensationsmittels wesentlich ist, wenn schon minimale Mengen davon genügen. Für die oben erwähnten Mengen der Ingredienzien kamen nur 0,025 Grm. Natrium zur Verwendung, das ist gerade so viel, um der Lösung eine schwach gelbe Farbe zu ertheilen. Je concentrirter die Lösung ist und je mehr Natrium man nimmt, desto schneller erfolgt die Ausscheidung, aber desto unreiner und gefärbter ist das ausfallende Produkt. Der Schmelzpunkt des aus Eisessig umkrystallisirten Produktes

liegt bei 162°—163°. Wie schon erwähnt, ist der Körper in absolutem Alkohol und in Eisessig leicht löslich und zwar mit gelber Farbe. Auch Aether und Chloroform lösen ihn sehr leicht, weniger gut Benzol, gar nicht Ligroïn. Mit concentrirter Schwefelsäure geht er mit gelber Farbe in Lösung und lässt sich darauf mit Wasser unzersetzt wieder ausfällen. Er verhält sich in dieser Hinsicht ganz so wie der von Carrick[1]) dargestellte α-Cyanzimmtsäureester; lässt man ihn jedoch mehrere Tage damit stehen, so erhält man durch Verdünnen mit Wasser keine Ausscheidung mehr. Da sich die Farbe der Schwefelsäure nicht wesentlich verändert, so ist anzunehmen, dass erst eine Verseifung und dann eine weitergehende Zersetzung eintritt. Ammoniakalische Silbersolution entfärbt eine wässrige Lösung. Das Gleiche bewirkt Permanganat, indem dieses dabei reducirt wird.

Entsprechend der allgemeinen Reactionsgleichung ist zu erwarten, dass der Condensationsvorgang von p-Oxybenzaldehyd und Cyanessigester durch die folgende Gleichung dargestellt wird:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CHO\end{cases} + CH_2CNCOOC_2H_5 = H_2O + C_6H_4\begin{cases}OH\\CH=C(CN)COOC_2H_5\end{cases}.$$

In der That ergeben auch die Analysen Zahlen, welche einem Condensationsprodukte von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ im Sinne der obigen Gleichung entsprechen.

Analysen:

1. 0,2380 Grm. gaben 0,5771 Grm. CO_2, entsprech. 0,1574 Grm. C = 66,13 % C u. 0,1132 Grm. H_2O, entsprech. 0,012577 Grm. H = 5,24 % H.

2. 0,3137 Grm. lieferten bei 16° und 765 Mm. Druck 15,9 Ccm. N = 6,00 % N.

Berechnet:			Gefunden: 1.	2.
C_{12}	144	66,36	66,13 %	—
H_{11}	11	5,07	5,24 „	—
N	14	6,45	—	6,00 %
O_2	32	—	—	—
	201			

Darnach ist die vorliegende Substanz als p-Oxycyanzimmtsäureester zu bezeichnen.

---

[1]) A. a. O. S. 508.

p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäureester,

$$C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\CH=C(CN)COOC_2H_5\end{cases}.$$

Bei Gelegenheit eines Versuches, den soeben beschriebenen Ester zu bromiren, welche Operation in Eisessiglösung erfolgen sollte, wurde die Wahrnehmung gemacht, dass ein geringer Theil der Substanz sich auffallend schwerer löste als die Hauptmenge. Der Umstand, dass der p-Oxycyanzimmtsäureester eine Hydroxylgruppe enthielt, liess vermuthen, dass beim Umkrystallisiren durch Kochen mit dem benutzten Eisessig eine theilweise Acetylirung stattgefunden habe. Um das vermuthete Acetylderivat darzustellen, wurde 1 Grm. des Esters in der 3—4fachen Menge Essigsäureanhydrid gelöst und am Luftkühler etwa eine halbe Stunde lang erhitzt. Hierauf wurde das überschüssige Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade unter wiederholtem Zusatz von absolutem Alkohol verdunstet. Der resultirende Rückstand bestand aus einer theilweise bräunlich gefärbten Krystallmasse, der ein an Buttersäure erinnernder, charakteristischer Geruch als Verunreigung anhaftete. Ihre Reinigung gelang leicht durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol. Durch Abkühlen einer heiss gesättigten Lösung erhält man dann — im Gegensatz zum angewandten Ester — schöne, rein weisse, silberglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 87,5°. War die Acetylirung in der erwarteten Weise vor sich gegangen:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}OH\\CH=C(CN)COOC_2H_5\end{cases} + \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\Big>O = 2\,C_6H_4\begin{cases}OC_2H_3O\\CH=C(CN)COOC_2H_5\end{cases} + H_2O,$$

so mussten die Analysendaten auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}NO_4$ stimmen, was auch der Fall war.

Analysen:

1. 0,2271 Grm. gaben 0,5395 Grm. CO_2, entsprech. 0,14714 Grm. C = 64,73 % C u. 0,1120 Grm. H_2O, entsprech. 0,01244 Grm. = 5,47 % H.

2. 0,2974 Grm. gaben bei 14° u. 748,5 Mm. Druck 14,2 Ccm. N = 5,54 % N.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_{14}	168	64,86	64,78 %	—
H_{13}	13	5,02	5,47 „	—
N	14	5,41	—	5,54 %
O_4	64	—	—	—
	259			

Verhalten des p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen Brom.

1 Grm. des Esters wurde in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst, und die Lösung mit 0,75 Grm. Brom versetzt. Nach einigem Schütteln trat Entfärbung ein und Abscheidung weisser, feiner Nadeln in büschelförmiger Gruppirung. Eine Bromwasserstoffentwicklung konnte hierbei nicht wahrgenommen werden. Es schien also Brom glatt addirt zu werden. Die Krystalle lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas weniger in Aether. Zum Umkrystallisiren eignet sich Chloroform am besten. Ligroïn ist auch hier, wie meistens, ein schlechtes Lösungsmittel. In heissem Wasser geht die Substanz mit intensiv gelber Farbe in Lösung, ebenso löst sie sich schon in kaltem wässrigen Ammoniak. Auf Zusatz von Säure fallen sodann wieder Krystallflocken aus. Ganz wie Ammoniak verhält sich auch Natronlauge. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Substanz liegt bei 183°.

Analysen:

1. 0,1943 Grm. gaben 0,4048 Grm. CO_2 = 0,1104 Grm. C = 56,82 % C u. 0,0786 Grm. H_2O = 0,008733 Grm. H = 4,49 % H.

2. 0,1703 Grm. gaben bei 13,7° u. 757 Mm. Druck 8,1 Ccm N = 5,57 % N.

3. 0,1402 Grm. gaben 0,0650 Grm. AgBr = 19,8 % Br.

4. 0,1858 Grm. gaben 0,0877 Grm. AgBr = 20,1 % Br.

Es war zu erwarten, dass durch die Bromirung ein Körper von der Zusammensetzung $(OH).C_6H_4.CBrH.CBr(CN).COOC_2H_5$ entstände. Die Analysendaten ergaben aber, dass die Einwirkung von Brom in viel complicirterer Weise vor sich gegangen war, indem ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2BrO_3$ entstanden ist; leider gelang es nicht, für diesen Körper eine Constitutionsformel aufzustellen. Es

bleibt hier nur übrig, festzustellen, wie auch aus der Arbeit von Bechert[1]) hervorgeht, dass Brom auf Cyanzimmtsäurederivate entweder gar nicht einwirkt oder falls eine Reaction eintritt, diese oft nicht in der erwarteten Richtung verläuft eine Erfahrung, die sich auch an dem nachstehend beschriebenen Versuche bestätigt.

Verhalten des p-Oxacetyl-α-cyanzimmtsäureesters gegen Brom.

Bei der Einwirkung von Brom auf p-Oxycyanzimmtsäureester trat scheinbar keine Bildung von Bromwasserstoff ein. Merkwürdiger Weise geschieht dies bei der Bromirung des Acetylderivates. Es wurde 1 Grm. des acetylirten Esters in kaltem Eisessig gelöst und 0,62 Grm. Brom hinzugegeben und das Ganze etwa 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit beträchtlich entfärbt, weisse Krystalle waren ausgeschieden und beim Oeffnen des Kölbchens konnte Bromwasserstoff nachgewiesen werden. Der Körper selbst wurde durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, in dem er sich mit grünlicher Farbe löst, gereinigt. Zu demselben Zwecke hätten sich auch Chloroform und Benzol geeignet. In Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff ist er schwierig löslich. Ein Schmelzpunkt konnte nicht bestimmt werden, da schon vor dem Schmelzen Zersetzung eintrat.

Analysen:

1. 0,1126 Grm. gaben 0,1836 Grm. CO_2, entsprech. 0,05007 Grm. C = 44,47 % C u. 0,0372 Grm. H_2O, entsprech. 0,00413 Grm. H = 3,67 % H.

2. 0,1976 Grm. gaben bei 14° u. 765 Mm. Druck 7,1 Ccm. N = 4,26 % N.

3. 0,1391 Grm. gaben 0,1002 Grm. AgBr = 29,66 % Br.

Was die analytischen Daten anlangt, so muss bemerkt werden, dass sie ebenso wenig wie bei dem bromirten p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester auf das erwartete Produkt führen. Aus den Zahlen ergiebt sich C : N = 12 : 1, so dass es scheint, als ob Verseifung eingetreten sei.

---

[1]) A. a. O. S. 17.

Verhalten des p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureesters gegen verseifende Agentien.

Erhitzt man p-Oxyphenyl-α-cyanacrylsäureester mit Natriumäthylat, so scheidet sich nach kurzem Kochen ein schweres, gelbes Natriumsalz aus. Kaliumäthylat giebt ein rothes Salz. Aus der wässrigen Lösung der Alkalisalze fällt mit Silbernitrat ein gelbbraunes Silbersalz, durch Neutralisiren mit Salzsäure ein gelbes Produkt, das sich wie eine Säure verhält. Dieselbe enthält keinen Stickstoff. Aus Eisessig umkrystallisirt, zeigt das Produkt den Schmelzpunkt 232°. Die Verbrennung führt auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_6$.

Analyse:

0,1210 Grm. gaben 0,2322 Grm. CO_2, entsprech. 0,063327 Grm. C = 52,4 % C u. 0,0536 Grm. H_2O, entsprech. 0,005955 Grm. H = 4,9 % H.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10}	120	52,8	52,4 %
H_{10}	10	4,8	4,9 „
O_6	96	—	—
	226		

Eine Natriumbestimmung ergab folgende Daten:

0,210 Grm. Natriumsalz lieferten 0,1150 Grm. Na_2SO_4 = 17,7 % Na.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10}	120	—	—
H_8	8	—	—
Na_2	46	17,0	17,7 %
O_6	96	—	—
	270		

Das Mehr an Natrium erklärt sich daraus, dass das Salz sehr leicht löslich in Wasser ist; man kann daher nur mit wenig Wasser auswaschen, wodurch wiederum das Natriumäthylat nur ungenügend entfernt wird. Jedenfalls hat man es hier nach den Analysen mit Dioxybenzylmalonsäure und deren Natriumsalz zu thun, also mit Körpern, denen die beifolgende Constitution:

```
   /OH
C6H4        /COOX
   \CHOH—CH
            \COOX
```

(X = H, Na) zukommt. Carrick[1]) hatte seiner Zeit durch energische Verseifung des Cyanzimmtsäureesters Benzaldehyd und Malonsäure erhalten. Er hatte dabei gemeint, dass sich zunächst Benzaldehyd und Cyanessigester ausscheide, der letztere dann in bekannter Weise weiter verseift werde. Die Fassung des obigen Produktes macht es aber nicht unwahrscheinlich, dass in Wirklichkeit erst Oxybenzylmalonsäure gebildet wird, die dann weiter in Benzaldehyd und Malonsäure zerfällt. Die Entstehung der Oxybenzylmalonsäure selbst ist so zu deuten, dass im p-Oxy-α-cyanzimmtsäureester erst die Carboxäthylgruppe und die Cyangruppe verseift werden und dass gleichzeitig eine Anlagerung von 1 Mol. Wasser stattfindet, wie es die nachstehende Gleichung angiebt:

$$OH.C_6H_4.CH{=}C(CN)COOC_2H_5 + 4H_2O = C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(OH).CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}\end{cases} + C_2H_5OH + NH_3.$$

Die Anlagerung von Wasser ist zunächst etwas auffallend. Es möge aber daran erinnert werden, dass schon mehrfach beobachtet worden ist, dass ungesättigte Verbindungen bei Gegenwart von Alkalien Wasser anlagern, so z. B. gehen Fumar- und Maleïnsäure[2]) beim Erhitzen mit Alkalien in Aepfelsäure über.

Nach dem Vorgange von Carrick[3]) wurde versucht, durch Verseifen des Esters mit der berechneten Menge verdünnten alkoholischen Kalis zur freien p-Oxycyanzimmtsäure zu gelangen. Leider führt diese Methode hier nicht zum Ziele. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde zwar ein stickstoffhaltiges Produkt erhalten, das sich wie eine Säure verhielt, aber die Ausbeuten waren so gering und meistens von so schlechter Beschaffenheit, dass schliesslich von weiterer Untersuchung Abstand genommen werden musste.

---

[1]) A. a. O. S. 504.
[2]) Ber. 18, 2713.
[3]) A. a. O. S. 505.

Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester.

o-Nitrocyanzimmtsäureester,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CH{=}C(CN).COOC_2H_5\end{cases}.$$

Zur Darstellung dieses Esters vermische man molekulare Mengen von o-Nitrobenzaldehyd und Cyanessigester (z. B. 2,5 Grm. von ersterem und 1,9 Grm. von letzterem), in nicht zu viel Alkohol gelöst. Hierauf setze man wenig Natrium in Form von Aethylat zu. Für das gegebene Beispiel genügen 0,013 Grm. Natrium. Schon der erste Tropfen der Aethylatlösung erzeugt in der Lösung der Ausgangsprodukte eine deutliche rothe Färbung. Nach einer Stunde bilden sich bereits Krystalle; nach 24 Stunden beträgt die Ausbeute durchschnittlich 85 %. Der schwachgelbe Krystallbrei wird abgesaugt und mit kaltem absoluten Alkohol nachgewaschen. Durch Zusatz von etwas Natriumäthylat zur Mutterlauge können noch weitere geringe Mengen erhalten werden. In Aether, Chloroform und Benzol ist der Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht löslich. Ligroïn nimmt selbst beim Erwärmen wenig auf. Am vortheilhaftesten krystallisirt man aus absolutem Alkohol um, in dem die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Hitze jedoch sehr leicht löslich ist. Man erhält dann schöne, glänzende Blättchen. Es sei hier ferner bemerkt, dass die Substanz in kaltem wie in heissem Wasser fast gar nicht löslich ist. Rein zeigt das Produkt eine gelbe Farbe und den Schmelzp. 96°.

Analysen:

1. 0,1807 Grm. gaben 0,3881 Grm. CO_2, entsprech. 0,10585 Grm. C = 58,57 % C u. 0,0709 Grm. H_2O, entsprech. 0,007877 Grm. H = 4,36 % H.
2. 0,2264 Grm. gaben bei 16° u. 754 Mm. Druck 22,8 Ccm. N = 11,65 % N.

Die Zahlen führen dementsprechend auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}N_2O_4$.

Berechnet:			Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_{12}	144	58,53	58,57 %	—
H_{10}	10	4,07	4,36 „	—
N_2	28	11,38	—	11,65 %
O_4	64	—	—	—
	246			

Nach seiner Entstehung und Zusammensetzung kommt dem vorliegenden Körper die schon eingangs angeführte Constitutionsformel zu:

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CH{=}C(CN)COOC_2H_5\end{cases}.$$

Es ist also der erwartete o-Nitrocyanzimmtsäureester.

Verhalten des o-Nitro-α-cyanzimmtsäuresters gegen Brom.

Nachdem Brom in so unerwarteter Weise auf p-Oxy- und p-Acetyloxy-Cyanzimmtsäureester eingewirkt hatte, musste es interessiren zu wissen, in welcher Weise es sich zu dem vorliegenden o-Nitrocyanzimmtsäureester verhalten würde. Zu diesem Zwecke wurde 1 Mol. Ester (0,6 Grm.) und 1 Mol. Brom (0,45 Grm.) für sich getrennt in Chloroform gelöst und dann, nach Vermischen ihrer Lösungen, um gleichzeitig eventuelle Bromwasserstoffentwicklung zu beobachten, in einem verschlossenen Gefässe bei Seite gestellt. Aber es stellte sich heraus, dass selbst nach tagelangem Stehen keine Veränderung eintrat. Beim Verdunsten des Chloroforms verblieb ein Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt — 96° — und das Aussehen des Ausgangsmaterials zeigte. Ein Versuch, in Eisessiglösung zu bromiren, verlief in gleicher Weise ergebnisslos. Daraufhin wurden weitere Bromirungsversuche aufgegeben.

o-Nitrocyanzimmtsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\ CH{=}C(CN)COOH\end{cases}.$$

Die Darstellung der freien o- wie auch der freien m-Nitrocyanzimmtsäure bereitet ähnliche Schwierigkeiten, wie die Darstellung der p-Oxyzimmtsäure. Die von Carrick[1]) und Heuck[2]) vorgeschlagenen Methoden führen hier nicht zum Ziele. Man erhält immer schlechte Ausbeuten von schlechter Beschaffenheit. Zu einem bedeutend besseren Resultate gelangt man

---

[1]) A. a. O. S. 505.

[2]) Ber. 27, 2626.

bei Anwendung des nachstehenden Verfahrens. Man löse 1 Mol. des Esters in Alkohol und fälle ihn sodann durch heisses Wasser wieder in feinster Vertheilung aus. Dem entstandenen Brei wird sofort in mehreren Portionen die berechnete Menge einer wässrigen Normalnatronlösung zugesetzt: nach Zusatz einer jeden Portion Natronlösung wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction erhitzt. Dabei gehe man mit der Temperatur nicht über 70°. Hierauf filtrire man und fälle die Säure durch Sättigen mit Salzsäure. Die Säure bildet aus Eisessig umkrystallisirt ein gelbes Produkt vom Schmelzp. 223°.

Analysen:

1. 0,1999 Grm. gaben 0,4056 Grm. CO_2, entsprech. 0,11062 Grm. C = 55,06 % C u. 0,0527 Grm. H_2O, entsprech. 0,00585 Grm. H = 2,93 % H.

2. 0,1459 Grm. gaben bei 24° u. 753 Mm. Druck 17,2 Ccm. N = 13,09 % N.

Die Zahlen führen, wie erwartet, zu einem Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_{10}H_6N_2O_4$.

		Berechnet:	Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_{10}	120	55,04	55,06 %	—
H_6	6	2,75	2,93 „	—
N_2	28	12,84	—	13,09 %
O_4	64	—	—	—
	218			

Der Körper ist schwer verbrennbar. Genaue Resultate werden nur im geschlossenen Rohre mit Bleichromat erlangt. Die obige Vorschrift zur Darstellung ist möglichst genau zu befolgen. Je höher die Temperatur ist, desto mehr scheidet sich ein rothes Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erweist sich dasselbe nach dem Schmelzp. (96°) und nach seinen sonstigen physikalischen Eigenschaften als o-Nitrobenzaldoxim. Erhitzt man andererseits o-Nitrocyanzimmtsäureester mit alkoholischem Kali längere Zeit, so fällt ein schweres Kalisalz. Dasselbe ist unzweifelhaft, in Analogie mit der Bildungsweise des oben beschriebenen p-dioxybenzylmalonsauren Natriums, als das Kaliumsalz der o-Nitroxybenzylmalonsäure anzusprechen. Eine nähere Untersuchung dieses dunkelbraun gefärbten Körpers wurde, weil ausserhalb des Rahmens dieser Arbeit liegend, nicht vorgenommen.

Einwirkung von m-Nitrobenzaldehyd auf Cyanessigester.

m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester,

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH{=}C(CN)COOC_2H_5\end{cases}$$

1 Mol. m-Nitrobenzaldehyd (10 Grm.) wurde in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, 1 Mol. Cyanessigester (7,5 Grm.) hinzugefügt und mit 0,03 Grm. Natrium als Aethylat versetzt. Wie bei der Bildung des isomeren Körpers, erzeugt auch hier schon der erste Tropfen in der Lösung eine rothe Farbe, deren Nuance durch jeden weiteren Tropfen immer tiefer wird. Es tritt dabei eine sehr merkliche Erwärmung ein und nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von gelben, länglich prismatischen Krystallen. Die Bildung derselben kann durch Schütteln beschleunigt werden. Abgesaugt, mit absolutem Alkohol nachgewaschen und schliesslich aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, zeigen dieselben bei rein weissem Aussehen einen Schmelzp. von 127°—128°.

Die Ausbeuten schwanken zwischen 85 %—90 %. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwierig in Ligroïn, so gut wie unlöslich in Wasser. Die Analysen lieferten folgende Daten:

1. 0,2826 Grm. gaben 0,6031 Grm. CO_2, entsprech. 0,16448 Grm. C = 58,20 % C u. 0,1143 Grm. H_2O, entsprech. 0,0127 Grm. H = 4,48 % H

2. 0,2225 Grm. gaben bei 15° u. 753 Mm. Druck 22 Ccm. N = 11,47 % N.

Aus diesen Zahlenwerthen berechnet sich die Formel $C_{12}H_{10}N_2O_4$.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_{12}	144	58,55	58,20 %	—
H_{10}	10	4,07	4,48 „	—
N_2	28	11,38	—	11,47 %
O_4	64	—	—	—
	246			

Hiernach und mit Rücksicht auf die Entstehung des Körpers ist derselbe gemäss der eingangs aufgestellten Formel als m-Nitro-α-cyanzimmtsäureester zu bezeichnen.

Verhalten von m-Nitrocyanzimmtsäureester gegen Brom.

Ganz wie bei dem Isomeren wurden Bromirungsversuche in Chloroform- und Eisessiglösung angestellt. Eine Einwirkung konnte auch hier nicht constatirt werden.

m-Nitro-α-cyanzimmtsäure,

$$C_6H_4\begin{cases} NO_2 \\ CH{=}C(CN)COOH \end{cases}.$$

Die Darstellung der m-Nitrocyanzimmtsäure erfolgt in derselben Weise wie die der isomeren Säure. Nur spielt hier die Temperatur eine weniger wichtige Rolle. Eine Bildung von m-Nitrobenzaldoxim wurde nicht beobachtet. Das Natriumsalz krystallisirt aus verdünntem Weingeist in silberglänzenden Tafeln. Erhitzt man den m-Nitrocyanzimmtsäureester mit alkoholischem Kali, so bildet sich, wie bei seinem Isomeren, ein schweres, braunes, etwas schmieriges Kaliumsalz. Dasselbe dürfte nach Analogie m-nitrooxybenzylmalonsaures Kalium sein. Die freie Säure bildet, aus Eisessig umkrystallisirt, ein weisses, feinkörniges Pulver vom Schmelzp. 172°. Analysen können nicht beigebracht werden, da das Analysenmaterial in Folge des geringen zu Gebote stehenden Ausgangsmaterials bald erschöpft war.

Einwirkung von Methylal auf Benzylcyanid.

Methylendiphenylacetamid,

$$CH_2\begin{cases} NHCOCH_2C_6H_5 \\ NHCOCH_2C_6H_5 \end{cases}.$$

Wie schon erwähnt, zeigte Frost[1]), dass das allgemeine Reactionsschema bestehen bleibt, wenn man im Cyanessigester die Carboxäthylgruppe durch die Phenylgruppe ersetzt. Die Condensation verläuft, je nach den angewandten Aldehyden, mit verschiedener Leichtigkeit. Liegt der Aldehyd nicht in der „freien“ Form vor, so verläuft die Condensation, wie im nachstehenden Beispiele beschrieben, ganz anders.

---

[1]) A. a. O.

1 Mol. Benzylcyanid und etwas mehr als 1 Mol. Methylal wurden mit einander gemischt und gasförmige Salzsäure eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen, krystallinischen Masse. Durch Digeriren mit Alkohol wurde überschüssiges Benzylcyanid entfernt, durch nachfolgendes Stehenlassen mit Wasser etwa gebildetes Chlorammon.

Das Produkt wurde aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°. Es war erwartet worden, dass durch Zersetzung des Methylals mit Salzsäure nascirender Formaldehyd in Reaction treten würde. Es zeigte sich aber, dass dies nicht der Fall ist.

Analysen:

1. 0,2356 Grm. gaben 0,6203 Grm. CO_2, entsprech. 0,16918 Grm. C = 71,81 % C u. 0,1437 Grm. H_2O, entsprech. 0,005967 Grm. H = 6,8 % H.

2. 0,2455 Grm. gaben bei 17° u. 738 Mm. Druck 20 Ccm. N = 10,09 % N.

Die Zahlen führen somit auf einen Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{18}N_2O_2$.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	Gefunden: 2.
C_{17}	204	72,34	71,8 %	—
H_{18}	18	6,50	6,8 „	—
N_2	28	9,94	—	10,09 %
O_2	32	—	—	—
	282			

Die vorliegende Substanz ist identisch mit einem bereits von Hepp[1]) auf anderem Wege dargestellten Körper. Entsprechend der Gleichung:

$$CH_2\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} + \begin{matrix}NCCH_2C_6H_5\\NCCH_2C_6H_5\end{matrix} + 2HCl = CH_2\begin{cases}NH.CO.CH_2C_6H_5\\NH.CO.CH_2C_6H_5\end{cases} + 2CH_3Cl,$$

welche die Bildungsweise dieses Körpers ausdrückt, ist derselbe als Methylendiphenylacetamid zu benennen.

Aus dem bis jetzt vorliegenden Beobachtungsmaterial geht hervor, dass die in der Einleitung angeführte allgemeine Reactionsgleichung:

$$XC\begin{cases}H\\O\end{cases} + CH_2\begin{cases}CN\\COOC_2H_5\end{cases} = XCH{=}C(CN).COOC_2H_5 + H_2O,$$

1) Ber. 10, 1650.

ihre Gültigkeit beibehält, wenn im Cyanessigester die Carboxäthylgruppe durch ein anderes Radical ersetzt wird, vorausgesetzt, dass der Aldehyd ein aromatischer ist. Aliphatische Aldehyde reagiren nicht in der erwarteten Weise. So konnte keine Condensation zwischen Acetaldehyd und Phenylacetaldehyd einerseits und Cyanessigester andererseits bewerkstelligt werden. Von dem Gedanken geleitet, dass aliphatische Verbindungen von langer Kettenform sich oft wie aromatische Verbindungen verhalten, wurde eine Condensation von Citral und Cyanessigester versucht. Aber auch dieser Versuch verlief ergebnisslos, da der Ansatz unter Entwicklung eines terpentinartigen Geruches verharzte. Die Allgemeingültigkeit der obigen Reaction scheint danach an die Verwendung eines aromatischen Aldehyds gebunden zu sein. Eine weitere Einschränkung erfährt die Reaction, wenn im aromatischen Aldehyde an Stelle des Wasserstoffs ein anderes Radical tritt. In nur zwei Fällen, nämlich durch Einwirkung von Benzylcyanid und Cyanessigester auf Desoxybenzoïn gelang es, die dem allgemeinen Reactionsschema entsprechenden Produkte zu erhalten. Alle übrigen Versuche, Benzylcyanid, bezw. Cyanessigester mit Benzil, Benzoïn, Hydrobenzoïn, Acetophenon und Acetessigester zu copuliren, verliefen ergebnisslos. Als Condensationsmittel wurde hierbei ausschliesslich Natriumäthylat benutzt.

Einwirkung von Benzylcyanid auf Desoxybenzoïn.

Verbindung: $$\begin{matrix} CN & & & & CH_2C_6H_5 \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & C & = & C & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ C_6H_5 & & & & C_6H_5 \end{matrix}$$.

1 Mol. Benzylcyanid (5 Grm.) und 1 Mol. Desoxybenzoïn (8,4 Grm.) wurden in der dreifachen Menge Alkohol gelöst und mit 0,1 Grm. Natrium als Aethylat in einem Kölbchen verschlossen bei Seite gesetzt. Nach mehrstündigem Stehen schieden sich weisse Krystalle ab, welche abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen, einen Schmelzp. von 212° zeigten. Das Produkt ist fast unlöslich in Wasser, Benzol und Aether, etwas löslicher in Chloroform und heissem Ligroïn. Von heissem Alkohol wird es bedeutend leichter aufgenommen als von kaltem, dagegen geht es in Eisessig von Zimmertemperatur

schon sehr leicht in Lösung. Das Produkt wurde aus einem Gemisch von gleichen Theilen Eisessig und Alkohol umkrystallisirt.

Es war zu erwarten, dass die Analysenwerthe auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{22}H_{17}N$ führen würden, welcher im Sinne der folgenden Gleichung entstanden wäre:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CN \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} + OC\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CN \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C = C\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}.$$

In der That entsprechen auch die für Stickstoff erhaltenen Werthe dieser Voraussetzung. Dagegen konnte es nicht gelingen, für Kohlenstoff und Wasserstoff Werthe zu erhalten, die mit der obigen Formel völlig im Einklange gestanden hätten. Die Verbrennungen im offenen wie im geschlossenen Rohre hatten in gleicher Weise ein ungünstiges Ergebniss, obschon ein Gemisch von Kupferoxyd und Bleichromat und schliesslich Bleichromat allein dabei in Anwendung kamen. Auch eine Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege nach Messinger gab kein gutes Resultat. Die Hartnäckigkeit der Substanz, zu verbrennen, lassen die beigefügten Zahlen deutlich erkennen.

Analysen:

1. 0,3206 Grm. gaben 1,0085 Grm. CO_2, entsprech. 0,27504 Grm. C = 85,78 % C u. 0,1861 Grm. H_2O, entsprech. 0,02068 Grm. H = 6,45 % H.

2. 0,1853 Grm. gaben 0,5859 Grm. CO_2, entsprech. 0,15979 Grm. C = 86,22 % C u. 0,1172 Grm. H_2O, entsprech. 0,013022 Grm. H = 7,03 % H.

3. 0,1204 Grm. gaben 0,3847 Grm. CO_2, entsprech. 0,10491 Grm. C = 87,14 % C u. 0,0817 Grm. H_2O, entsprech. 0,009077 Grm. H = 7,54 % H.

4. 0,0586 Grm. gaben 0,1883 Grm. CO_2, entsprech. 0,051354 Grm. C = 87,6 % C u. 0,0410 Grm. H_2O, entsprech. 0,00455 Grm. H = 7,76 % H.

Nach Messinger:

5. 0,0947 Grm. gaben 0,2957 Grm. CO_2, entsprech. 0,080645 Grm. C = 85,16 % C.

6. 0,0919 Grm. gaben 0,2906 Grm. CO_2, entsprech. 0,079255 Grm. C = 86,24 % C.

7. 0,1262 Grm. gaben bei 14° u. 736 Mm. Druck 5,3 Ccm. N = 4,78 % N.

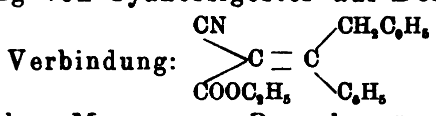
		Berechnet:
C_{22}	264	89,49 %
H_{17}	17	5,70 „
N	14	4,82 „.
	295	

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C_{22}	85,78	86,22	87,14	87,63	85,16	86,24 %	—
H_{17}	6,45	7,03	7,54	7,76 %	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	4,78 %.

Wie man aus den Ergebnissen ersieht, nähern sich die Zahlen für Kohlenstoff um so mehr dem theoretischen Werthe, je geringer die zur Analyse angewendete Substanzmenge war

Einwirkung von Cyanessigester auf Desoxybenzoïn.



Molekulare Mengen von Desoxybenzoïn (5 Grm.) und Cyanessigester (2,9 Grm.) wurden in Alkohol gelöst und mit 0,2 Grm. Natrium als Natriumäthylat versetzt. Es erfolgte eine Ausscheidung von weissen, büschelförmigen Krystallen, die abgesaugt und mit wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen wurden. Das Produkt ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, sehr leicht in Chloroform. In der Wärme wird es von Eisessig und besonders von Benzol leicht aufgenommen. Die Substanz geht mit gelber Farbe auch in Schwefelsäure in Lösung. Durch Verdünnen mit Wasser lassen sich aus dieser weisse Flocken ausfällen. Der Schmelzpunkt des aus einem Gemisch von gleichen Theilen Alkohol und Chloroform umkrystallisirten Produktes liegt bei 163°.

Analysen:

1. 0,1956 Grm. gaben 0,5522 Grm. CO_2, entsprech. 0,15033 Grm. C = 77,00 % C u. 0,1106 Grm. H_2O, entsprech. 0,012288 Grm. H = 6,28 % H.

2. 0,1082 Grm. gaben bei 11,5° u. 755 Mm. Druck 4,1 Ccm. N = 4,5 % N.

Der Körper ist nicht in so hohem Maasse schwer verbrennlich wie der vorige. Aus den Daten berechnet sich seine Zusammensetzung zu $C_{19}H_{17}NO_2$:

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.
C_{19}	228	77,58	77,00 %	—
H_{17}	17	6,04	6,28 „	—
N	14	4,90	—	4,50 %
O_2	32	—	—	—
	291			

Der Condensationsvorgang wird, wie erwartet, durch die Gleichung interpretirt:

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CN \\ \\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + OC\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5 \\ \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}CN \\ COOC_2H_5\end{matrix}\!\!>C = C\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5 \\ \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}.$$

In welcher Weise das Natriumäthylat hier wie auch in den übrigen Fällen wirkt, muss noch dahingestellt bleiben. Wahrscheinlich bildet sich ein natriumhaltiges Zwischenprodukt, aus dem periodisch das Condensationsprodukt entsteht.

Versuche zeigten, dass im vorliegenden Falle, innerhalb gewisser Grenzen, die Ausbeuten, berechnet auf dieselben Mengen des Ausgangsmaterials, den zugesetzten Natriummengen proportional waren. War jedoch ein Optimum an Natriumäthylat überschritten, so fällte dasselbe das Desoxybenzoïn in gallertartiger Form aus. Ob einer der Componenten im Ueberschusse vorhanden ist, scheint auf Qualität und Quantität von wenig Belang zu sein. Dagegen spielen Reinheit des Ausgangsmaterials und Temperatur eine wesentliche Rolle.

Einwirkung von Cyanessigester auf Aldehydammoniak.

Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, dass Cyanessigester sich nicht mit Acetaldehyd condensiren lässt. Dagegen zeigte es sich, dass es mit Aldehydammoniak in Reaction tritt. Diese Beobachtung wurde weiter verfolgt:

1 Mol. (3 Grm.) Aldehydammoniak werde unter schwachem Erwärmen in 1 Mol. (5,6 Grm.) Cyanessigester gelöst. Es ist rathsam, hierbei zu starke Erwärmung zu vermeiden, weil alsdann eine sehr stürmische Reaction einsetzt. Auf jeden Fall entweichen ganz bedeutende Mengen freien Ammoniaks. Gewöhnlich erscheinen schon nach dem Erkalten weisse Krystalle. Die Flüssigkeit, aus der sich diese abscheiden, ist auffallender Weise sehr klebrig und zähflüssig; aber diese Viskosität nimmt nach längerem Stehen um so mehr ab, je mehr Krystalle entstehen. Ganz verschwindet sie jedoch niemals. Es wurden daher die Krystalle auf einen Thonteller aufgestrichen, und nachdem so die Hauptmenge des verunreinigenden Harzes beseitigt worden war, wurde der Rest am besten durch Digeriren

mit absolutem Alkohol entfernt. Ein nennenswerther Verlust an Substanz tritt dabei nicht ein, da dieselbe in Alkohol und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, als wie Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn fast unlöslich ist. Sie ist überhaupt nach den bisherigen Erfahrungen nur in heissem Wasser sehr leicht löslich, aus dem sie nach dem Abkühlen in schönen, weissen Blättchen krystallisirt. Dies Verhalten wurde auch stets zum Umkrystallisiren benutzt. Doch muss man dabei mit einer gewissen Sorgfalt verfahren. Wenn man nämlich den Körper längere Zeit mit Wasser kocht, so spaltet sich dem Geruche nach zu schliessen, Paraldehyd ab. Silbernitrat zur heissen Lösung hinzugefügt, wird sogleich reducirt. Zum Zwecke des Umkrystallisirens wurde daher der Körper in siedendes Wasser eingetragen. Nach seiner Lösung wurde die Flüssigkeit sofort von der Flamme entfernt, filtrirt und dem Krystallisiren überlassen.

Die Unbequemlichkeit, die darin besteht, die erhaltenen Krystalle auf einen Thonteller zu streichen, veranlasste eine Abänderung der Darstellungsmethode. Der eingangs beschriebene Versuch wurde jetzt von vornherein in alkoholischer Lösung durchgeführt. Der Zusatz eines besonderen Condensationsmittels ist unnöthig. Die erhaltenen Krystalle wurden sodann in der oben beschriebenen Weise durch Umkrystallisiren gereinigt. Einen bestimmten Schmelzpunkt besitzt die Substanz nicht, indem sie sich mit steigender Temperatur zersetzt. Natronlauge entwickelt aus der Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur deutlich Ammoniak. Verdünnte Säuren, wie Salzsäure, scheinen gleichfalls Ammoniakabspaltung zu bewirken. Versetzt man eine wässrige Lösung des aus Wasser umkrystallisirten Produktes mit einer Lösung von Silbernitrat, so fallen weisse, gallertartige Flocken, die auf Zusatz von Ammoniak sich wieder lösen. Beim Kochen wird, wie bereits erwähnt, das Silbernitrat reducirt. Kupfer- und Bleisalze geben mit der wässrigen Lösung keine Reaction. Leider ist der vorliegende Körper kein stabiler. Wie die Analysen zeigten, befindet er sich in unausgesetzter Zersetzung. Um nur einigermassen übereinstimmende Zahlen zu bekommen, war es nothwendig, immer frisch dargestellte Proben zu analysiren. Als die wahrscheinlichsten Ergebnisse seien die folgenden mitgetheilt.

Analysen:

1. 0,1175 Grm. gaben 0,2394 Grm. CO_2, entsprech. 0,065290 Grm. C = 55,57 % C u. 0,0708 Grm. H_2O, entsprech. 0,007866 Grm. H = 6,70 % H.

2. 0,1324 Grm. gaben 0,2686 Grm. CO_2, entsprech. 0,073254 Grm. C = 55,33 % C u. 0,0810 Grm. H_2O, entsprech. 0,00900 Grm. H = 6,80 % H.

3. 0,1551 Grm. gaben bei 11 ° u. 760 Mm. Druck 24,2 Ccm. N = 18,6 % N.

4. 0,1712 Grm. gaben bei 6 ° u. 742 Mm. Druck 26,4 Ccm. N = 18,3 % N.

5. 0,1371 Grm. gaben bei 9 ° u. 740 Mm. Druck 21,9 Ccm. N = 18,7 % N.

Diese Resultate führen zu einem Körper: $C_7H_{10}N_2O_2$.

	Berechnet:		Gefunden: 1.	2.	3.	4.	5.
C_7	84	55,1	55,57	55,33 %	—	—	—
H_{10}	10	6,5	6,70	6,80 „	—	—	—
N_2	28	18,2	—	—	18,6	18,3	18,7 %
O_2	32	—	—	—	—	—	—
	154						

Nach den bisherigen Erfahrungen ist es gewiss, dass bei der Bildung dieser Substanz Ammoniak entwickelt wird. Es ist aber wahrscheinlich, dass gleichzeitig auch Alkohol und Wasser abgespalten wird. Wenn man an diesem Gedanken festhält, so kann man, wie folgt, zur Constitution eines Körpers gelangen, welche der obigen empirischen Formel genügt. Zunächst könnten sich 1 Mol. Cyanessigester und 1 Mol. Aldehydammoniak unter Austritt von Alkohol vereinigen:

$$CH_2CNCO\,\boxed{OC_2H_5} + CH_3C\begin{cases}OH\\H\\\boxed{H}NH\end{cases} = CH_2CNCONHCH\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases} + C_2H_5OH.$$

Das entstandene Produkt könnte auf ein weiteres Molekül Aldehydammoniak im Sinne der folgenden Gleichung einwirken:

$$CN.C\begin{cases}H\\\boxed{H}\end{cases}\!\!-CONHCH\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases} + CH_3C\begin{cases}H\\\boxed{OH}\end{cases}\!\!-NH_2 = CN.CH\begin{cases}CO\\CH_3.CHNH_2\end{cases}NHCH\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Tritt schliesslich Ammoniak aus dem angenommenen Zwischenprodukt aus, so kann eine Ringschliessung erfolgen, wie es das nachstehende Reactionsschema angiebt:

$$\begin{array}{lcl} \quad CO \qquad\quad OH & & \quad CO \\ CN.CH \; NH.C.CH_3 & = NH_3 + & CN.CH \; NH \\ CH_3.CH.NH_2 \quad H & & CH_3.CH{-}C\begin{array}{l}OH\\CH_3\end{array} \end{array}$$

Allerdings ist diese Constitution bis jetzt nur durch die obigen Thatsachen gestützt. Spätere Versuche müssen hierüber noch Weiteres ergeben. Als ein Schritt in dieser Richtung wurde die Einwirkung von alkoholischem Ammoniak untersucht. Das Produkt wurde in diesem suspendirt und zwei Stunden lang im Druckkolben erhitzt. Wie der Augenschein lehrte, war dann eine Veränderung eingetreten. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit verdünntem Alkohol nachgewaschen. Bei der Analyse ergaben sich:

$$C = 53{,}41\,\%, \qquad H = 6{,}39\,\%, \qquad N = 20{,}61\,\%,$$

Zahlen, die auf eine Formel $C_6H_9N_3O$ hinführen. Es ist jedoch hier nicht klar, wie das alkoholische Ammoniak eingewirkt hat. Bei dem Interesse, welches ringförmige Verbindungen beanspruchen, lag es nahe, zu versuchen, Aldehydammoniak mit anderen, die Cyangruppe enthaltenden Verbindungen zu copuliren. Im Falle des Gelingens war dann auch die Möglichkeit gegeben, einen Einblick in die Reaction zu bekommen. Mit Rücksicht auf diesen Gedanken wurde der folgende Versuch angestellt.

Einwirkung von Diacetonitril auf Aldehydammoniak.

2 Grm. Diacetonitril $CH_3C(NH)CH_2CN$ und 1,8 Grm. Aldehydammoniak wurden für sich in möglichst wenig Wasser von 40° gelöst. Beide Lösungen wurden filtrirt und dann zusammengegossen. Beim Abkühlen scheiden sich hierauf Krystalle ab. Wesentlich ist, immer in concentrirten Lösungen zu arbeiten. Aus verdünnten Lösungen erscheinen beim Abkühlen keine Krystalle. In einem solchen Falle kann man sich helfen, wenn man den Ueberschuss an Wasser im Exsiccator abdunstet. Das Naheliegende scheint allerdings zu sein, das Concentriren durch Verkochen des überschüssigen Wassers zu erreichen. Allein dies ist bedenklich, weil beim Kochen stets der Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar ist. Zudem ist von vornherein die Befürchtung nicht auszuschliessen, Wasser

könnte eine mehr oder weniger grosse Veränderung bewirken. Auch gaben die ersten Analysen sehr abweichende Resultate, eine Thatsache, für welche in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz eine Erklärung gesucht wurde. Diese Anschauung war die Veranlassung, immer frische Proben zu analysiren und Stickstoffbestimmung, wie Verbrennung möglichst gleichzeitig durchzuführen. Trotzdem war der Erfolg unbefriedigend. Schliesslich wurde eine Beobachtung zum Führer auf den richtigen Weg. Es wurde nämlich constatirt, dass die Substanz, die nach längerem Liegen im Exsiccator schmierig ward — was eine Zeit lang für eingetretene Zersetzung gehalten wurde — beim Liegen an der Luft sich wieder in eine trockne Krystallmasse verwandelte. Dies schien nichts anderes zu sagen, als dass die Substanz im Exsiccator Krystallwasser verlor, dabei schmierig wurde und beim Liegen an der Luft wieder Krystallwasser anzog, um dabei fest und trocken zu werden. Mit Rücksicht auf diese Erfahrung wurde nur noch der zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachte Körper verbrannt. Die so erhaltenen Zahlen stimmen zwar noch nicht sehr gut unter einander, aber jedenfalls besser als früher.

Analysen:

1. 0,1744 Grm. gaben 0,3140 Grm. CO_2, entsprech. 0,08564 Grm. C=49,1% C u 0,1381 Grm. H_2O, entsprech. 0,015344 Grm. H=8,8% H.

2. 0,1887 Grm. gaben 0,3359 Grm. CO_2, entsprech. 0,091609 Grm. C=48,6% u. 0,1511 Grm. H_2O, entsprech. 0,016788 Grm. H=9,00% H.

3. 0,1815 Grm. gaben bei 6° u. 752 Mm. Druck 39 Ccm. N = 25,9% N.

Die Stickstoffbestimmungen wurden wegen der leichten Zersetzbarkeit im offenen Rohre unter Kohlensäuredurchleiten bewerkstelligt. Den Zahlen entsprechend kommt dem Körper annähernd die empirische Formel $C_4H_9N_2O$ zu. Wahrscheinlich ist er noch nicht ganz rein. Seine Bildung ist eine ziemlich beschränkte. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der Mutterlauge andere Krystalle ab, in Gestalt von weissen, undurchsichtigen Nadeln, die büschelförmig an einander wachsen. Sie sind bisher noch nicht näher untersucht worden. Um einigen Aufschluss über die Constitution des Condensationsproduktes zu gewinnen, wurde ein Theil desselben, vermischt wie es war, mit den verunreinigenden Nachkrystallen mit mässig

concentrirter Salzsäure digerirt, das Unlösliche abfiltrirt und das Filtrat ausgeäthert. Die ätherische Lösung gab nach dem Verdunsten nur wenig Krystalle, die sich aus heissem Wasser umkrystallisiren liessen. Leider war die erhaltene Menge derselben so gering, dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste.

Es wurde daher jetzt salpetrige Säure einwirken gelassen. Zu diesem Zwecke wurde eine Portion des verunreinigten Produktes in Schwefelsäure gelöst und tropfenweise eine Lösung von Natriumnitrit hinzugefügt. Stickstoff schien dabei zu entweichen. Die Lösung wurde ausgeäthert und dann der Aether verdunstet. Ein gelbrothes Oel blieb zurück, welches nach dem Verjagen der salpetrigen Dämpfe auffallend nach Brenztraubensäure roch. In der That gab dasselbe auch mit Phenylhydrazin ein gelbes Condensationsprodukt.

Schliesslich wurde der Körper noch längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak im Druckkolben erhitzt. Eine Einwirkung scheint stattgefunden zu haben, doch ist die resultirende Substanz ebenfalls noch nicht näher untersucht worden.

Aus diesen Beobachtungen lassen sich jedoch zur Bestimmung der Constitution nur wenig Anhaltspunkte entnehmen. In der Hoffnung, durch Bearbeiten analoger Produkte zu besseren Ergebnissen zu gelangen, wurde Aldehydammoniak mit Cyanessigsäure, Malonsäure, Malonsäureester und Acetessigester[1]) in Reaction gesetzt. Man erhält auch in allen Fällen schöne, weisse Produkte, die aber alle das gemein haben, sich sehr leicht zu zersetzen. Zahlreiche Bemühungen, durch Analyse dieser Produkte und ihrer Silbersalze, durch Abänderung der Versuchsbedingungen etc. bestimmte Resultate zu erhalten, sind bis jetzt fruchtlos geblieben, so dass die Untersuchung dieser Reaction, die mit der Condensation zwischen Cyanessigester und Aldehyden, bezw. Ketonen wenig gemeinsam haben wird, auf eine spätere Zeit verschoben werden muss.

---

[1]) Die Reaction verläuft unter den angeführten Bedingungen anders als bei Hantzsch.

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1896.

Journal für praktische Chemie

Neue Folge.

Band 53 und 54.

Sachregister.

Autorenregister.

